



# UNIVERSIDAD DE MURCIA

## FACULTAD DE QUÍMICA

Membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos:  
aplicaciones en electrodos selectivos de iones y  
procesos de separación

**D<sup>a</sup>. Aurora Martínez Rubio**  
2015



MEMBRANAS POLIMÉRICAS BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS:  
APLICACIONES EN ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES Y PROCESOS DE  
SEPARACIÓN

---

POLYMERIC MEMBRANES BASED ON IONIC LIQUIDS: APPLICATION IN  
ION-SELECTIVE ELECTRODES AND SEPARATION PROCESSES

Trabajo presentado por  
Aurora Martínez Rubio para  
optar al Grado de Doctora  
en Ingeniería Química por la  
Universidad de Murcia  
con Mención Internacional

Murcia 2015





UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

**D. Joaquín Ángel Ortuño Sánchez-Pedreño**, Catedrático de Universidad del Área de Química Analítica en el Departamento de Química Analítica,

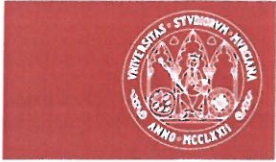
**AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos: aplicaciones en electrodos selectivos de iones y procesos de separación”, realizada por D<sup>a</sup>. Aurora Martínez Rubio, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 28 de Abril de 2015

Fdo. Joaquín Ángel Ortuño Sánchez-Pedreño





**D<sup>a</sup>. Francisca Tomás Alonso**, Profesora Titular de Universidad del Área de Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería Química,

**AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos: aplicaciones en electrodos selectivos de iones y procesos de separación”, realizada por D<sup>a</sup>. Aurora Martínez Rubio, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 28 de Abril de 2015

Fdo. Francisca Tomás Alonso







The University of  
Nottingham

UNITED KINGDOM • CHINA • MALAYSIA

Faculty of Science

School of Chemistry

The University of Nottingham  
University Park  
Nottingham  
NG7 2RD

t: +44 (0)115 846 6176

e: [peter.licence@nottingham.ac.uk](mailto:peter.licence@nottingham.ac.uk)

[www.nottingham.ac.uk/ionicliquids](http://www.nottingham.ac.uk/ionicliquids)

Date: 12<sup>th</sup> January 2014

Your Ref: *PhD Thesis – Aurora Martínez Rubio*

To Whom It May Concern:

This letter serves as a report on my review of the thesis entitled “*Polymeric membranes based on ionic liquids: application in ion-selective electrodes and separation processes - Membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos: aplicaciones en electrodos selectivos de iones y procesos de separación*” which is submitted in candidature for the award of European Doctorate (PhD) by *Aurora Martínez Rubio*.

The work embodied in this Thesis is pertinent and indeed topical to consolidated research activity within the field of ionic liquids. The work is of very high quality; the Thesis is logical, well written and exhibits an exemplary standard of scientific methodology and rigour.

The subject of study is firmly embedded within the framework of the Green and Sustainable Chemistry. Indeed, it deals with one of the hottest topics in this rapidly moving field. The particular area of contribution of this work being the provision of a series of polymer supported ionic liquid membranes that will offer function to complex chemical systems. The research reported is original and of very high quality. The Thesis demonstrates the ability to design, prepare, characterise and demonstrate polymer supported ionic liquids in both analytical and sensing activities. These "designer-solid-sensors" enable the immobilisation of a wide range of chemical moieties that allow electrochemical sensing, analytical applications and potentially catalysis, I particularly appreciated the application of magnetic ILs, work which was carried out in collaboration with the group at NOVA in Lisbon.

In the formal aspect, the documents are well written and presented with an excellent review of the current literature. I am sure that the Candidate has had the opportunity to meld the complimentary skills of both organic synthesis and materials characterisation, providing a diverse skills base. Research of this nature is precisely what the Green Chemistry community requires to make strong advances.

The scientific output of *Aurora Martínez Rubio*, generated during her doctoral studies, is substantial and impressive. The Thesis work has led to the publication of one article in international peer-review journals and forms the basis of a number of chapters presented in edited compilations. Overall this work has clearly been highly successful and has realised significant advances in this research topic.

For all these reasons, I consider that the PhD Thesis presented by *Aurora Martínez Rubio* fulfils the quality standards required in terms of both experimental work and novelty. I strongly support the submission of the thesis submission for a European doctorate. To the best of my knowledge, all relevant necessary conditions for this have been fulfilled.

Yours truly,



Peter Licence CChem FRSC  
Professor of Chemistry  
Director GSK Carbon Neutral Laboratories for Sustainable Chemistry



# UNIVERSITY OF PANNONIA

## Research Institute on Bioengineering, Membrane Technology and Energetics

### Review on the PhD thesis of Ms Aurora Martinez Rubio

Ms Aurora Martinez Rubio has compiled a PhD dissertation entitled "*Polymeric membranes based on ionic liquids: application in ion-selective electrodes and separation processes*" at University of Murcia (Spain) under the supervisors of Prof Joaquin Angel Ortuno Sanchez-Pedreno and Prof Francisca Tomas Alonso.

In the dissertation the combined application of membranes and ionic liquids is studied moreover their usage in separation processes as well as electrodes is considered. The dissertation includes 13 chapters altogether, among them Chapters 4-10 present the scientific results of her work. In Chapter 4 electrodes constructed with PVC membranes plasticized with various ionic liquids were studied, and it was found that using ionic liquids with poorly exchangeable anions (like  $[C_4C_1Im^+][PF_6^-]$ ) the electrodes seemed suitable for reference electrodes, while in case of easily exchangeable anions (like chloride) the electrodes showed excellent potential response for numerous anions (as ion selective electrodes). I think this is the most valuable finding of this work and it has a great potential for various applications some of them are already included in the dissertation.

Chapter 5 presents the results on the successful application of a similar electrode for iodide and triiodide anions, as well as iodimetric determination of ascorbic acid, while in Chapters 6 and 7 it was applied for Au(III) and Cd(II) chlorocomplex anions and other inorganic and organic anions (like chloride, nitrate, bicarbonate, sulphate as well as citrate, acetate...etc.), respectively. In Chapter 8 the study was extended for polyanions like enoxaparin, alginate. Chapter 9 summarizes the results on the optimization of composition of polymeric inclusion membranes prepared by casting process using 6 different ionic liquids, and the stability of the membranes was tested. Finally Chapter 10 presents the work completed at Lisbon, where supported liquid membranes prepared with magnetic ionic liquids were studied.

The final conclusions (i.e. the most important findings) are summarized in seven theses, the scientific key results have been published in two book chapters and in a paper in a high-impact journal (Int. J. Electrochem. Sci.).

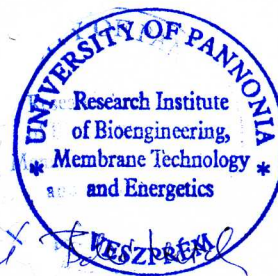


# UNIVERSITY OF PANNONIA

## Research Institute on Bioengineering, Membrane Technology and Energetics

As I learned from the CV, Ms Aurora Martinez Rubio has spent a couple of months in Lisbon (Universidade Nova de Lisboa, supervisor Prof JPSG Crespo) in the frame of an Erasmus internship program, where mainly the membrane separation processes were investigated (and learned a little bit of Portuguese).

Based on these facts I think Ms Aurora Martinez Rubio has completed an excellent research work, she proved to be a very good and talented researcher. Moreover she prepared a first rate PhD dissertation, her results were published in nice papers and I found that the theses are really suitable to access to the PhD degree. As a summary I strongly believe that she is worth to get the PhD.



Prof Dr Katalin Belafi-Bako  
Head of Institute

Research Institute on Bioengineering,  
Membrane Technology and Energetics  
University of Pannonia  
Veszprem, Hungary

Veszprem, 16 December 2014

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis directores D. Joaquín Ángel Ortuño Sánchez-Pedreño y Dña. Francisca Tomás Alonso, por su esfuerzo, dedicación y paciencia. Gracias por compartir vuestro conocimiento conmigo.

A todos los profesores de los departamentos de Ingeniería Química y Química Analítica que me han visto avanzar desde que inicié mi carrera aportándome su ayuda, confianza y aprecio. Especialmente quiero agradecer a Marisol, Toñi y Paco sus esfuerzos, cómo me habéis enseñado en cada laboratorio a trabajar duro y aprender al mismo tiempo.

Al Prof. Manuel Guillermo Ramis Vidal, del Departamento de Producción Animal de la Facultad de Veterinaria, y a M<sup>ª</sup> José Roca Hernández, del Servicio de Instrumentación tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena, por su colaboración en este proyecto.

Mi más sincero agradecimiento al Prof. Joao Crespo por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación en la Universidade Nova de Lisboa y a la Prof. Carla Portugal por ser mi guía en todo el proceso. Gracias a Carla D., Henrique, Luisa, Rute, Rita F., Carla M., Rita V., Catarina y a todos los demás, espero veros de nuevo pronto. Nunca olvidaré cómo me acogisteis todos y me hicisteis formar parte de Lisboa.

A los profesores Peter Licence, Nottingham University (Reino Unido), y Katalin Bélafi-Bakó, University of Pannonia (Hungaria), por acceder a ser los evaluadores internacionales de mi tesis, por el tiempo dedicado a ello y por su colaboración desinteresada.

A todos mis compañeros y amigos, en las alegrías y en las penas que hemos disfrutado (sí, incluso en los malos momentos que habéis convertido en menos malos). M<sup>ª</sup> Dolores, Alejandro C., Samanta, Yolanda, Ana, juntos recorrimos mucho camino y todavía nos queda por andar. Lara, Marta, Julia, Ana, Mercedes, José María, Sergio, gracias por estar ahí, por las fiestas, los cafés, las tardes de risas y de llantos, sin vuestro apoyo no habría llegado tan lejos.

A Alejandro. Me alegras cada día. Eres el mejor.

A María y Encarni, las mejores profe-compañeras y sobretodo grandes amigas que podía desear. Os quiero un montón.

A José, Isabel, Paula, Virtudes, Pepe, Mariola, Sarah, José Luis, sois la mejor familia que podría desear.

A Ángel por quererme en todo momento y a pesar de todo. Eres el mejor padre que se puede tener. Gracias por estar a mi lado.

Por supuesto a mi madre, que ha estado conmigo, aguantando mis malos humos, mis malas rachas y celebrando mis alegrías antes que nadie. Te quiero mamá.

A mi abuela y a mis padrinos, ojalá estuvierais aquí para verme. Os echo de menos.



**A mi abuela Josefa (mi Loli)**





La presente Tesis Doctoral ha dado lugar a los siguientes capítulos de libro:

- A. M. Rubio, F. Tomás-Alonso, J. Hernández Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. J. Hernández Fernández, 'Green aspects on ionic liquids', en A. Pérez de los Ríos y F. J. Hernández Fernández (Eds) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 82-94
- J. A. Ortuño, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, 'Ion-selective electrodes based on ionic liquids' en A. Pérez de los Ríos y F. J. Hernández Fernández (Eds) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 275-300

Y a los siguientes artículos:

- F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, R. Álvarez, J.A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 4955-4969
- A. P. De los Ríos, F. J. Hernández Fernández, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, A. Giménez, 'On the stability of polymeric ionic liquids inclusion membranes in aqueous solutions' (enviado a revista, pendiente de publicación).
- C. I. Daniel, A. M. Rubio, P. Sebastião, Carlos A. M. Afonso, J. Storche, P. Izake, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, 'Modulation of the transport of organic solutes through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes' (enviado a revista, pendiente de publicación).



---

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>7</b>
<b>3. ANTECEDENTES</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Líquidos iónicos</b>	<b>13</b>
3.1.1. Definición de líquido iónico	13
3.1.2. Síntesis de los líquidos iónicos	14
3.1.2.1. Reacciones de cuaternización	15
3.1.2.2. Reacciones de intercambio del anión	17
3.1.3. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos	20
3.1.4. Toxicidad de los líquidos iónicos	24
3.1.4.1. Toxicidad <i>in vitro</i> usando la enzima AChE	24
3.1.4.2. Bioacumulación	26
3.1.4.3. Toxicidad en células de mamíferos	28
3.1.4.4. Ecotoxicidad	30
3.1.4.5. Toxicidad en animales	34
3.1.4.6. Biodegradabilidad	35
3.1.4.7. Perspectivas futuras	36
3.1.5. Aplicaciones generales de los líquidos iónicos	36
<b>3.2. Tecnología de membranas</b>	<b>40</b>
3.2.1. Clasificación de las membranas	40
3.2.2. Membranas líquidas	43
3.2.2.1. Membranas de volumen líquido	44
3.2.2.2. Membranas líquidas emulsionadas	44
3.2.2.3. Membranas líquidas inmovilizadas o soportadas	45
3.2.3. Membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos	50
3.2.4. Técnicas de caracterización de membranas	53
3.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)	54
3.2.4.2. Estudio de la morfología	54

3.2.4.3. Análisis elemental	55
3.2.4.4. Artefactos, alcance del método y límite de detección	55
3.2.4.5. Distribución de los elementos en la muestra	56
<b>3.3. Electroodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos</b>	<b>57</b>
3.3.1. Electroodos selectivos de iones con membranas basadas en líquidos iónicos que actúan como plastificante e intercambiador de iones	59
3.3.2. Electroodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos con ionóforo añadido	67
3.3.3. Electroodos selectivos de iones de contacto sólido	71
3.3.4. Otros tipos de electroodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos	74
3.3.5. Aplicación de electroodos selectivos de iones al análisis de muestras reales	75
<b>3.4. Bibliografía</b>	<b>78</b>
<b>4. RESPUESTA DINÁMICA DE POTENCIAL Y ESTUDIOS SEM-EDX DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LOS LÍQUIDOS IÓNICOS [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] Y [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] HACIA LOS ANIONES CLORURO, NITRATO, TIOCIANATO E IBUPROFENO</b>	<b>97</b>
<b>4.1. Introducción</b>	<b>99</b>
<b>4.2. Materiales y métodos</b>	<b>100</b>
4.2.1. Aparatos y electroodos	100
4.2.2. Materiales y reactivos	101
4.2.3. Preparación de las membranas plastificadas	101
4.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electroodos	102
4.2.5. Caracterización SEM-EDX	102
<b>4.3. Resultados y discusión</b>	<b>103</b>
4.3.1. Caracterización SEM-EDX de membranas frescas con 20, 67 y 80% p/p del líquido iónico [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	103
4.3.2. Membranas con [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]: respuesta potenciométrica hacia cloruro, nitrato y tiocianato, y caracterización SEM-EDX	104
4.3.2.1. Membranas con 20% p/p [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	104
4.3.2.2. Membranas con 67% p/p [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	106
4.3.3. Membranas con [C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl]: respuesta potenciométrica hacia cloruro, nitrato, tiocianato e ibuprofeno, y caracterización SEM-EDX	107
<b>4.4. Conclusiones</b>	<b>112</b>
<b>4.5. Bibliografía</b>	<b>112</b>

---

<b>5. RESPUESTA POTENCIOMÉTRICA DE UN ELECTRODO SELECTIVO DE IONES BASADO EN UNA MEMBRANA CON 20% P/P [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] HACIA YODURO Y TRIYODURO. APLICACIÓN DEL ELECTRODO A LA MEDIDA DE ÁCIDO ASCÓRBICO EN ZUMOS Y FÁRMACOS</b>	<b>117</b>
<b>5.1. Introducción</b>	<b>120</b>
<b>5.2. Materiales y métodos</b>	<b>120</b>
5.2.1. Aparatos y electrodos	120
5.2.2. Materiales y reactivos	121
5.2.3. Preparación de las membranas plastificadas	121
5.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos	121
5.2.5. Procedimientos para la determinación de ácido ascórbico	121
5.2.6. Caracterización SEM-EDX	122
<b>5.3. Resultados y discusión</b>	<b>122</b>
5.3.1. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión yoduro	122
5.3.2. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión triyoduro	127
5.3.3. Estudios de selectividad del electrodo	132
5.3.4. Aplicación del electrodo desarrollado a la medida de ácido ascórbico en zumos y fármacos	134
<b>5.4. Conclusiones</b>	<b>136</b>
<b>5.5. Bibliografía</b>	<b>136</b>
<b>6. ESTUDIO DE LA RESPUESTA POTENCIOMÉTRICA DE UN ELECTRODO SELECTIVO DE IONES BASADO EN UNA MEMBRANA CON 20% P/P [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] HACIA ANIONES CLORO-COMPLEJOS METÁLICOS</b>	<b>141</b>
<b>6.1. Introducción</b>	<b>143</b>
<b>6.2. Materiales y métodos</b>	<b>144</b>
6.2.1. Aparatos y electrodos	144
6.2.2. Materiales y reactivos	144
6.2.3. Preparación de las membranas plastificadas	145
6.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos	145
<b>6.3. Resultados y discusión</b>	<b>145</b>
6.3.1. Diagramas de distribución de especies para complejos clorurados de Au(III)	145
6.3.2. Diagramas de distribución de especies para complejos clorurados de Cd(II)	147
6.3.3. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión cloruro	148

---

6.3.3.1. Respuesta potenciométrica hacia cloruro sódico	148
6.3.3.2. Respuesta potenciométrica hacia ácido clorhídrico	150
6.3.3.3. Respuesta potenciométrica hacia cloruro potásico	151
6.3.4. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión tetracloroaurato(III)	152
6.3.4.1. Respuesta potenciométrica en agua	153
6.3.4.2. Respuesta potenciométrica en medio ácido clorhídrico	154
6.3.5. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión triclorocadmiato(II)	155
6.3.5.1. Respuesta potenciométrica en medio cloruro sódico	155
6.3.5.2. Respuesta potenciométrica en medio ácido clorhídrico	156
<b>6.4. Conclusiones</b>	<b>158</b>
<b>6.5. Bibliografía</b>	<b>158</b>
<b>7. DESARROLLO DE UN ELECTRODO SELECTIVO DE IONES BASADO EN UNA MEMBRANA CON 50% P/P [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] Y SU APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CLORURO, BICARBONATO, SULFATO, NITRATO, CITRATO, TARTRATO Y ACETATO</b>	<b>163</b>
<b>7.1. Introducción</b>	<b>165</b>
<b>7.2. Materiales y métodos</b>	<b>166</b>
7.2.1. Aparatos y electrodos	166
7.2.2. Materiales y reactivos	166
7.2.3. Preparación de las membranas plastificadas	166
7.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos	167
7.2.5. Caracterización SEM-EDX	167
<b>7.3. Resultados y discusión</b>	<b>167</b>
7.3.1. Caracterización de las membranas frescas con 20, 50 y 70% p/p [C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl] por SEM-EDX	167
7.3.2. Respuesta potenciométrica hacia aniones inorgánicos	168
7.3.2.1. Respuesta potenciométrica hacia cloruro	168
7.3.2.2. Respuesta potenciométrica hacia bicarbonato	170
7.3.2.3. Respuesta potenciométrica hacia sulfato	171
7.3.2.4. Respuesta potenciométrica hacia nitrato	172
7.3.2.5. Cálculo de los coeficientes de selectividad	173

---

7.3.3. Determinación de cloruro en suero fisiológico	174
7.3.4. Respuesta potenciométrica hacia aniones orgánicos	175
7.3.4.1. Respuesta potenciométrica hacia citrato	175
7.3.4.2. Respuesta potenciométrica hacia tartrato	177
7.3.4.3. Respuesta potenciométrica hacia acetato	178
7.3.5. Caracterización SEM-EDX de la membrana con 50% p/p [C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl] tras los ensayos potenciométricos	179
<b>7.4. Conclusiones</b>	<b>180</b>
<b>7.5. Bibliografía</b>	<b>181</b>
<b>8. RESPUESTA POTENCIOMÉTRICA DE UN ELECTRODO SELECTIVO DE IONES BASADO EN UNA MEMBRANA CON 50% P/P [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] HACIA LOS POLIANIONES HEPARINA Y ALGINATO</b>	<b>183</b>
<b>8.1. Introducción</b>	<b>185</b>
<b>8.2. Materiales y métodos</b>	<b>185</b>
8.2.1. Aparatos y electrodos	185
8.2.2. Materiales y reactivos	186
8.2.3. Preparación de las membranas plastificadas	186
8.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos	187
<b>8.3. Resultados y discusión</b>	<b>187</b>
8.3.1. Respuesta potenciométrica hacia enoxaparina	187
8.3.1.1. Respuesta hacia enoxaparina en agua	188
8.3.1.2. Cálculo de los coeficientes de selectividad	189
8.3.1.3. Respuesta hacia enoxaparina sobre reguladora fosfatada	190
8.3.1.4. Respuesta hacia enoxaparina sobre suero fisiológico	191
8.3.1.5. Respuesta hacia enoxaparina sobre suero de cerdo	192
8.3.2. Respuesta potenciométrica hacia alginato	192
8.3.2.1. Respuesta hacia alginato en agua	193
8.3.2.2. Cálculo de los coeficientes de selectividad	193
8.3.2.3. Respuesta hacia alginato sobre reguladora fosfatada	194
8.3.2.4. Respuesta hacia Pb <sup>2+</sup> en presencia de alginato	195
<b>8.4. Conclusiones</b>	<b>197</b>
<b>8.5. Bibliografía</b>	<b>197</b>

---

---

<b>9. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD Y TRANSPORTE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>199</b>
<b>9.1. Introducción</b>	<b>201</b>
<b>9.2. Materiales y métodos</b>	<b>202</b>
9.2.1. Materiales y reactivos	202
9.2.2. Preparación de las membranas	203
9.2.3. Estudios de estabilidad de membranas	204
9.2.4. Caracterización SEM-EDX	204
9.2.5. Estudios de transporte	204
9.2.6. Análisis de muestras	205
<b>9.3. Resultados y discusión</b>	<b>206</b>
9.3.1. Estudios de estabilidad y caracterización SEM-EDX de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos	206
9.3.1.1. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	207
9.3.1.2. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	209
9.3.1.3. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	212
9.3.1.4. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	214
9.3.1.5. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	216
9.3.1.6. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][Cl]	218
9.3.1.7. Membranas basadas en el líquido iónico [C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl]	221
9.3.2. Pertracción de Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> y Cd <sup>2+</sup> de disoluciones HCl 1 M mediante membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos	224
9.3.2.1. Pertracción a través de membranas con 30% p/p [C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	225
9.3.2.2. Pertracción a través de membranas con 70% p/p [C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][Cl]	227
<b>9.4. Conclusiones</b>	<b>228</b>
<b>9.5. Bibliografía</b>	<b>229</b>
<b>10. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD Y TRANSPORTE DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS MAGNÉTICOS</b>	<b>233</b>
<b>10.1. Introducción</b>	<b>235</b>
<b>10.2. Materiales y métodos</b>	<b>237</b>
10.2.1. Materiales y reactivos	237
10.2.2. Preparación de las membranas	238
10.2.3. Tests de contacto	239

---



---

10.2.4. Estudios de transporte	239
10.2.5. Métodos analíticos	240
10.2.6. Medidas de viscosidad de los líquidos iónicos magnéticos	241
<b>10.3. Resultados y discusión</b>	<b>241</b>
10.3.1. Estudios de transporte a través de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos magnéticos	241
10.3.2. Estudios de viscosidad de líquidos iónicos magnéticos en presencia de campos magnéticos	248
<b>10.4. Conclusiones</b>	<b>251</b>
<b>10.5. Bibliografía</b>	<b>252</b>
<b>11. ANEXOS</b>	<b>255</b>
ANEXO I. Abreviaturas de líquidos iónicos	257
ANEXO II. Cationes y aniones constituyentes de líquidos iónicos	259
<b>12. RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>265</b>
<b>13. SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>283</b>

---





# Capítulo 1.

## Introducción





Los primeros líquidos iónicos (Ionic Liquids, ILs) fueron sintetizados con fines electroquímicos, para ser utilizados como electrolitos libres de agua a baja temperatura [1]. Comparados con los electrolitos habitualmente usados, los líquidos iónicos poseen potenciales electroquímicos y conductividades iónicas similares, pero son más seguros y menos tóxicos e inflamables.

El uso de los líquidos iónicos como componentes de membranas poliméricas de distintas morfologías y configuraciones ha alcanzado una posición privilegiada en la ciencia y tecnología de membranas, llegando a ser uno de los tópicos más importantes de investigación hoy en día [2]. Esto se debe a las numerosas ventajas que se pueden obtener al mezclar soportes poliméricos relativamente inertes con estos nuevos disolventes que reemplazan a los disolventes orgánicos convencionales. Además, las bien conocidas propiedades de los líquidos iónicos relativas a su presión de vapor casi nula, buena estabilidad química y térmica, y fabricación a medida, los hace ampliamente aplicables a un gran número de procesos de extracción y separación, que se pueden llevar a cabo usando membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos, las cuales han demostrado ser muy útiles para ciertos procesos de separación selectiva [3-10].

Hay una relación fundamental entre la separación de iones mediante membranas y la respuesta potenciométrica de los electrodos selectivos de iones basados en estas membranas hacia los correspondientes iones: cuanto más selectivo sea el proceso de intercambio iónico a través de la interfase muestra/membrana para un ion en particular, más selectiva será la respuesta potenciométrica del electrodo hacia ese ion. Estos electrodos selectivos de iones (Ion Selective Electrodes, ISEs) son sensores electroquímicos, basados en películas finas o membranas selectivas como material sensible, que constituyen media célula electroquímica necesitando un electrodo de referencia (Reference Electrode, RE) para completar la célula. La diferencia de potencial entre los dos electrodos, el electrodo selectivo y el de referencia, inmersos en una disolución determinada, es linealmente dependiente del logaritmo de actividad de los iones en la disolución [11] dentro de un cierto intervalo.

La construcción de electrodos selectivos de iones partiendo de una matriz polimérica plastificada con un líquido iónico a temperatura ambiente (Room Temperature Ionic Liquid, RTIL) ha adquirido un interés creciente, ya que las características únicas de estos materiales y su capacidad plastificante simplifican la fabricación del electrodo, pueden reducir los problemas de estabilidad que presentan algunos plastificantes convencionales mejorando el tiempo de vida del sensor y proporcionar respuestas potenciométricas adecuadas a los

aniones de interés [12-16]. Hasta ahora se han publicado cerca de 25000 artículos sobre electrodos selectivos de iones, no sólo en Química Analítica sino también en otros campos como Química General, Ingeniería, Medicina, Farmacia, Bioquímica, Ciencias Alimentarias y Tecnología, entre otros. De ellos en torno a 100 artículos incluyen líquidos iónicos en la composición del electrodo, la mayoría de los cuales se han publicado en los últimos cinco años.

Por otro lado, en los últimos años se ha llevado a cabo la extracción de algunos iones metálicos usando líquidos iónicos que contienen agentes complejantes adecuados, tales como éteres corona [17], Cyanex 923 [18], ditizona [19] y otros ligandos orgánicos [20]. Cabe destacar que, en comparación con los disolventes orgánicos convencionales, se pueden encontrar diferencias significativas, tanto en la eficiencia de extracción como en los equilibrios químicos, cuando se emplean líquidos iónicos en tales sistemas bifásicos [21]. Es de suponer que la gran variedad tanto de soportes de membrana como de líquidos iónicos, permita el diseño de sistemas de membrana altamente selectivos para la separación de mezclas específicas de compuestos.

En este sentido, la tesis doctoral “Membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos: aplicaciones en electrodos selectivos de iones y procesos de separación” presentada por Aurora Martínez Rubio, está enfocada al desarrollo de una serie de membranas basadas en líquidos iónicos para estudiar su aplicación en potenciometría analítica y procesos de separación-extracción de especies químicas con alto valor añadido.

## Bibliografía

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, 'Ionic liquids in synthesis', Wiley-VCH Verlag Eds., Weinheim, Alemania (2003)
- [2] B. Bansal, X.D. Chen, M.D.M. Hossain, 'Transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene', *Chem. Eng. Process.* 44 (2005) 1327-1336
- [3] F.J. Alguacil, P. Navarro, 'Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with Cyanex 923', *Hydrometallurgy* 61 (2001) 137-142
- [4] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez, 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 605-608
- [5] S. Schlosser, R. Kertész, J. Marták, 'Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: an overview with a case study on recovery of MPCA', *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 237-266
- [6] R.S. Juang, L.J. Chen, 'Transport of citric acid across a supported liquid membrane containing various salts of a tertiary amine', *J. Membr. Sci.* 123 (1997) 81-87
- [7] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction', *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 73-80
- [8] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, D. Gómez, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, G. Villora, 'Understanding the chemical reaction and mass-transfer phenomena in a recirculating enzymatic membrane reactor for green ester synthesis in ionic liquid/supercritical carbon dioxide biphasic systems', *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 303-309
- [9] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De los Ríos, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion', *Desalination* 244 (2009) 122-129
- [10] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, 'On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 233-238
- [11] R.P. Buck, E. Lindner, 'Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2527-2536

- [12] F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, R. Álvarez, J.A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969
- [13] J. Lenik, B. Marczevska, C. Wardak, 'Properties of ion-selective electrodes with polymer membranes for ibuprofen determination', *Desalination* 163 (2004) 77-83
- [14] C. Coll, R.H. Labrador, R. Martínez-Mañez, J. Soto, F. Sancenon, M.J. Segui, E. Sanchez, 'Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes', *Chem. Commun.* (2005) 3033-3035
- [15] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, A.A. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev, 'Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes', *Electroanalysis* 18 (2006) 1416-1421
- [16] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, Y.P. Gromova, M.Y. Nemilova, I.V. Pletnev, 'Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes', *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 861-865
- [17] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, 'Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers', *Talanta* 69 (2006) 527-531
- [18] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, 'An effective method for enhancing metal-ions selectivity of ionic liquid-based extraction system: adding water-soluble complexing agent', *Talanta* 74 (2008) 1071-1074
- [19] G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, 'Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions', *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183-192
- [20] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, 'Use of ionic liquids as green solvents for extraction', *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1089-1096
- [21] R.D. Rogers, G.A. Voth, 'Ionic liquids', *Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 1077-1078





# Capítulo 2.

## Objetivos





El **objetivo global** de esta Tesis Doctoral fue la evaluación del uso de membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos en el desarrollo de electrodos selectivos de iones y en procesos de separación de metales ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ ) y compuestos orgánicos ( $\alpha$ -pineno e ibuprofeno). Para alcanzarlo se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- **Objetivo 1:** Preparar mediante métodos de casting membranas poliméricas de inclusión compuestas exclusivamente por los líquidos iónicos hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][PF_6]$  o cloruro de trihexiltetradecilfosfonio  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y el polímero poli(cloruro de vinilo) (PVC), encaminadas a la obtención de electrodos selectivos de iones.
- **Objetivo 2:** Analizar la respuesta potenciométrica de dichos electrodos selectivos hacia los aniones inorgánicos:  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ ,  $I_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $AuCl_4^-$ ,  $CdCl_3^-$ ; y los aniones orgánicos: ibuprofeno, acetato, tartrato, citrato, enoxaparina y alginato.
- **Objetivo 3:** Utilizar dichos sensores para la determinación analítica en muestras reales de algunos de los aniones anteriores, monitorización y otras aplicaciones analíticas indirectas.
- **Objetivo 4:** Estudiar la estabilidad operacional de membranas poliméricas de inclusión preparadas mediante métodos de casting, basadas en los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ , hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][BF_4]$ , cloruro de metiltrioctilamonio  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  y cloruro de trihexiltetradecilfosfonio  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ .
- **Objetivo 5:** Aplicar las membranas seleccionadas a la extracción selectiva de iones metálicos relevantes en hidrometalurgia:  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .
- **Objetivo 6:** Preparar membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos magnéticos (SMILMs) mediante de métodos de inmovilización con los líquidos iónicos magnéticos tribromuro de triclorogadolinio de tri((R)-1-butil-3-(3-hidroxi-2-metilpropil)imidazolio)  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ , tetracloroferrato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$  y tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$ , y estudiar el efecto de la presencia/ausencia de campos magnéticos sobre el transporte a través dichas membranas de los solutos orgánicos  $\alpha$ -pineno e ibuprofeno bajo la influencia.





# Capítulo 3.

## Antecedentes

---



### 3.1. Líquidos iónicos

Las grandes posibilidades científico-técnicas que presentan los líquidos iónicos han suscitado un enorme interés en la comunidad científica tal y como se pone de manifiesto en el crecimiento exponencial del número de publicaciones sobre este tema en los últimos años. Así, si se realiza una búsqueda bibliográfica del término líquido iónico, pueden encontrarse unos 50 artículos en el año 1990, multiplicándose por diez en menos de 6 años y los cinco años siguientes multiplicándose por 100, hasta más de 9000 artículos publicados en el año 2014.

Este interés se debe principalmente a que estos materiales, usados primeramente en aplicaciones electroquímicas, presentan una gran utilidad en múltiples aplicaciones (disolventes y catalizadores, fluidos de transferencia de calor, lubricantes, componentes de membrana). Los líquidos iónicos se han revelado como una nueva clase de disolventes polares no acuosos. La ventaja más importante de éstos es su prácticamente nula presión de vapor. Además, presentan una alta estabilidad química y térmica lo que permite que puedan ser utilizados a altas temperaturas.

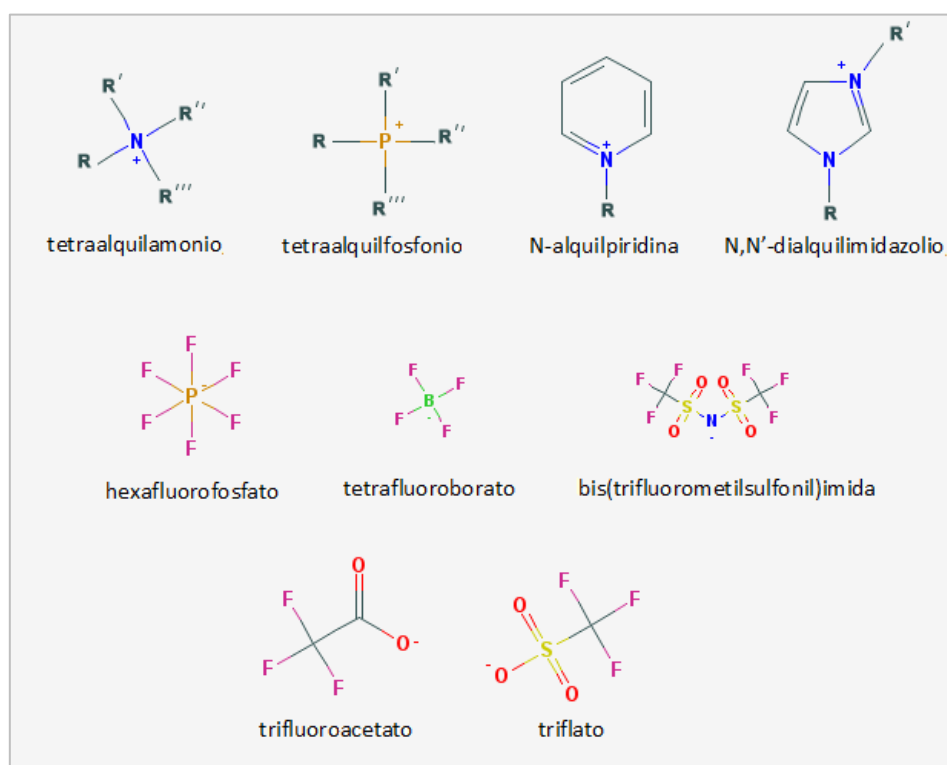
#### 3.1.1. Definición de líquido iónico

Los líquidos iónicos se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C. Su principal característica, que comparten con las sales fundidas, es el amplio intervalo de temperatura en el que mantienen dicho estado. Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura son líquidos a temperatura ambiente.

La definición anterior hasta ahora se basa únicamente en la temperatura de fusión. Respecto a su composición química puede afirmarse, de forma general, que están compuestos por un catión orgánico, siendo los más comunes los de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-alkilpiridina y N,N'-dialquilimidazolio, y un anión inorgánico poliatómico, entre los que destacan hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida (bistriflimida), trifluoro-acetato y triflato (Figura 3.1).

El gran número de aniones y cationes que potencialmente pueden formar parte de un líquido iónico permite formar un gran número de estos compuestos, con propiedades muy distintas, que pueden ser usados en aplicaciones concretas. Así, descubrir un nuevo líquido iónico es relativamente fácil; sin embargo determinar su utilidad como disolvente requiere un profundo estudio de sus propiedades físico-químicas. Lo ideal, en todos los casos, sería

encontrar un método que predijese la composición de un líquido iónico y las propiedades intrínsecas del mismo. Para ello sería necesario un mejor entendimiento de la relación entre las propiedades de los líquidos iónicos y su estructura, así como el desarrollo de mejores herramientas de cálculo.



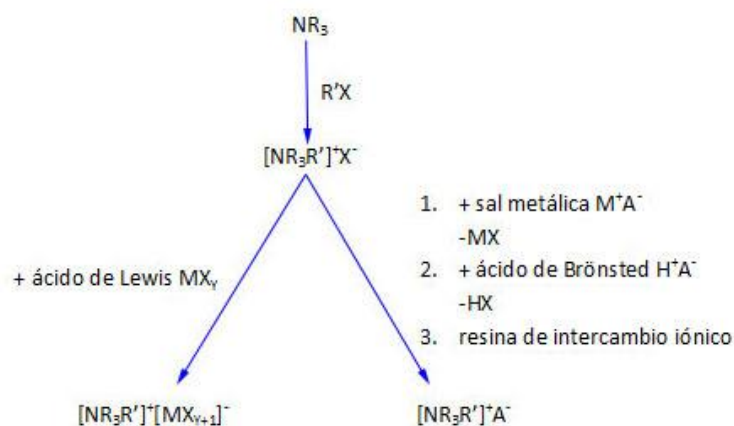
**Figura 3.1.** Cationes y aniones más comunes en los líquidos iónicos.

### 3.1.2. Síntesis de los líquidos iónicos

Los primeros líquidos iónicos que se sintetizaron estaban basados en nitratos de alquilamonio [1] y se prepararon mediante la adición de ácido nítrico a alquilaminas. Así, un método simple para la obtención de líquidos iónicos es la protonación de determinados compuestos tales como aminas y fosfinas. Sin embargo, este método sólo puede ser utilizado para un pequeño número de sales, ya que muchas descomponen mediante desprotonación.

En general, la síntesis de líquidos iónicos supone dos etapas bien diferenciadas: la formación del catión que constituirá el líquido iónico (reacciones de cuaternización), y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado. Para el caso de las sales de amonio el esquema general de reacción se muestra en la Figura 3.2.





**Figura 3.2.** Esquema general de la síntesis de líquidos iónicos.

La primera etapa para la síntesis sólo es necesaria en algunos casos como en la formación del nitrato de etilamonio. En muchos casos, el catión se puede adquirir en su forma comercial a un coste razonable, presentándose en la forma de sal de haluro, así lo único que se requiere para formar el líquido iónico es el intercambio del anión.

Aunque al principio las sales de 1-alkilpiridinio fueron las más utilizadas, la susceptibilidad de éstas a experimentar procesos redox impone algunas limitaciones. Por este motivo, posteriormente fueron sustituidas por sales basadas en el catión imidazolio, que además poseen menor punto de fusión.

### 3.1.2.1. Reacciones de cuaternización

La formación de los cationes que posteriormente constituirán los líquidos iónicos, puede ser llevada a cabo por protonación con un ácido o por cuaternización de una amina o una fosfina, principalmente con un haloalcano.

Las reacciones de cuaternización consisten en polisustituir una amina o una fosfina hasta conseguir hacerla cuaternaria, mediante reacción con un haluro de alquilo. Los procesos de cuaternización poseen como ventajas el amplio rango de haloalcanos disponibles a bajo precio y el hecho de que las reacciones transcurran a temperaturas relativamente suaves. Además, las sales formadas pueden ser transformadas en sales de otros aniones. En general, la reacción puede ser llevada a cabo mediante cloroalcanos, bromoalcanos y iodoalcanos. Las condiciones de reacción se suavizan en el orden  $Cl < Br < I$ , tal y como es de esperar en reacciones de

sustitución nucleófila. Las sales de fluoruros no se pueden formar mediante este camino sintético.

En principio, las reacciones de cuaternización se llevan a cabo de manera muy simple; en ellas, la amina o la fosfina se mezclan con un determinado haloalcano y la mezcla de reacción se agita y calienta.

La temperatura de reacción y el tiempo son muy dependientes del haloalcano empleado, siendo los cloroalcanos los menos reactivos y los yodoalcanos los más. La reactividad de los haloalcanos decrece con el incremento de la longitud de la cadena.

En general, el requerimiento más importante es que la mezcla de reacción se mantenga libre de humedad, ya que los productos de reacción son a menudo muy higroscópicos. La reacción puede llevarse a cabo sin el uso de disolventes, ya que los reactivos son generalmente líquidos y miscibles entre ellos y el producto de reacción, la sal del haluro, es normalmente inmisible con los materiales de partida. Sin embargo, a menudo se utilizan disolventes tales como el propio haluro de alquilo [2], 1,1,1-tricloroetano [3], etanoato de etilo [4], o tolueno [5]. Estos disolventes presentan la particularidad de que son inmiscibles con la sal del haluro formada, separándose en una segunda fase. La sal de haluro se puede separar por decantación, eliminando los productos que puedan quedar en la misma por calentamiento a vacío. Las sales de haluro sintetizadas son generalmente sólidas a temperatura ambiente, aunque algunos ejemplos tales como las sales de 1-metil-3-octilimidazolio, permanecen como aceites viscosos incluso a esta temperatura.

Si las reacciones se llevan a cabo a escala relativamente grande, incluso con una etapa de recristalización, se pueden aislar los productos con un rendimiento superior al 90%. Es conveniente realizar el almacenamiento de los productos es conveniente que se realice en el interior de un desecador, ya que las sales formadas tienden a ser muy higroscópicas, especialmente cuando los sustituyentes alquílicos son de cadena corta.

Recientemente se ha publicado un procedimiento distinto al anteriormente descrito para las reacciones de cuaternización, que supone la utilización de radiación de microondas con el fin de acortar los tiempos de reacción (minutos en vez de horas), obteniéndose altos rendimientos [6].

Las posibles impurezas pueden ser el disolvente y los productos de partida que no han reaccionado. Las sales de haluro generalmente se usan como fuente del catión y deben ser

eliminadas para la mayor parte de las aplicaciones, por lo que se ha de asegurar mediante RMN que el líquido iónico final está libre de estos compuestos.

Pero no sólo las sales de haluro se pueden preparar mediante este procedimiento. Las reacciones de cuaternización entre 1-alquilimidazoles y metiltriflato [3], trialquilaminas y metiltosilatos [7], y trifenilfosfina y octil tosilato [8] se han usado para la preparación directa de líquidos iónicos y, en principio, cualquier alquilo compuesto que contenga un buen grupo saliente puede ser utilizado en esta vía de síntesis.

### 3.1.2.2. Reacciones de intercambio del anión

Otro de los procedimientos de síntesis consiste en llevar a cabo reacciones de intercambio del anión. Dentro de este tipo de reacciones, se puede distinguir entre aquellas que consisten en el tratamiento directo de las sales del haluro con ácidos de Lewis y las que se conocen como reacciones de metátesis aniónica. Esa división en dos categorías se debe a que los métodos experimentales utilizados son diferentes en ambos casos.

- **Tratamiento con ácidos de Lewis**

La formación de líquidos iónicos por tratamiento de las sales de haluro con ácidos de Lewis (especialmente con  $AlCl_3$ ) fue la principal vía de síntesis de líquidos iónicos durante los primeros años de su desarrollo.

En términos generales, el tratamiento de haluros de sales cuaternarias  $Q^+X^-$  con ácidos de Lewis  $MX_n$  conduce a la formación de más de una especie aniónica, dependiendo de las proporciones relativas de  $Q^+X^-$  y  $MX_n$ . Esta reacción es generalmente bastante exotérmica. Aunque estas sales son relativamente estables, el exceso local de calor puede dar lugar a la descomposición del líquido iónico. La sensibilidad al agua de la mayor parte de los reactantes, incluido el líquido iónico, supone que la reacción tiene que llevarse a cabo en ausencia de trazas de agua. Del mismo modo, es conveniente que después de su síntesis los líquidos iónicos sean almacenados en un desecador a vacío.

Los cloroaluminatos no son los únicos líquidos iónicos preparados por esta vía. También se pueden emplear otros ácidos de Lewis tales como  $AlEtCl_2$  [9, 10],  $BCl_3$  [11],  $CuCl$  [12], y  $SnCl_2$  [13].

- **Reacciones de metátesis**

La primera preparación de líquidos iónicos basados en cationes 1,3-alquil-metilimidazolio relativamente estables al agua y al aire (a veces conocidos como segunda generación de líquidos iónicos) fue descrita por Wilkes y Zaworotko en 1992 [14]. La preparación de estos nuevos líquidos iónicos era llevada a cabo mediante reacciones de metátesis entre  $[C_2C_1Im][I]$  y una serie de sales de plata ( $AgNO_3$ ,  $AgNO_2$ ,  $AgBF_4$ ,  $Ag[CO_2CH_3]$ , y  $Ag_2SO_4$ ), utilizando como disolvente metanol o sus disoluciones acuosas. La baja solubilidad del yoduro de plata en estos disolventes permite su separación por simple filtración, y la posterior eliminación del disolvente permite aislar los líquidos iónicos con altos rendimientos y purezas. Este método es considerado como el más eficiente para la síntesis de líquidos iónicos miscibles con agua, aunque está limitado por el alto coste de las sales de plata y las grandes cantidades de subproducto sólido formado. Posteriormente se publicó la primera síntesis de un líquido iónico inmiscible con agua,  $[C_2C_1Im][PF_6]$ , obtenido por la reacción entre  $[C_2C_1Im][Cl]$  y  $HPF_6$  en una disolución acuosa [15].

La síntesis de líquidos iónicos inmiscibles con agua es considerablemente más sencilla que sus análogos solubles en agua. La solubilidad en agua de los líquidos iónicos depende de la naturaleza del anión y del catión de los que se compone, y en general decrece con el incremento del carácter orgánico del catión. La forma más común para la preparación de líquidos iónicos inmiscibles con agua consiste en preparar en primer lugar una disolución acuosa de la sal de haluro del catión. Sobre la disolución anterior se añade el anión en su forma ácida, como sal alcalina o de amonio, teniendo entonces lugar la reacción de intercambio aniónico. Métodos alternativos de síntesis suponen el uso de plata [14] o sales de plomo [16]. Cuando se utiliza como fuente del anión la forma ácida del mismo, la reacción se ve favorecida, liberándose al medio  $HCl$ ,  $HBr$  o  $HI$  como subproducto que puede ser eliminado mediante lavado con agua, ya que las trazas de ácido pueden causar con el tiempo la descomposición de los líquidos iónicos. Este es el caso de las sales basadas en el anión  $PF_6^-$ , ya que presentan el problema particular de la lenta formación de  $HF$ , especialmente por calentamiento, si el líquido iónico no está completamente libre de ácido. Respecto a la purificación mediante lavado, la alta viscosidad de los líquidos iónicos hace difícil que este proceso se pueda llevar a cabo de manera eficiente. Algunos autores han recomendado recientemente la disolución de éstos en  $CH_2Cl_2$  o  $CHCl_3$ , con el fin de disminuir la viscosidad del líquido iónico. Otra de las ventajas de este procedimiento es que la mezcla disolvente orgánico/líquido iónico, puede ser almacenada sobre un agente desecante, tal como  $MgSO_4$  antes de eliminar el disolvente orgánico, con el fin de reducir la cantidad de agua en el

producto final. Métodos similares a los anteriormente comentados han sido utilizados para la preparación de sales basadas en aniones  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{NTf}_2^-$  [3, 4].

En la preparación de líquidos iónicos miscibles con agua el proceso de purificación es más complejo. El uso de sales de plata descrito anteriormente permite la preparación de una gran cantidad de líquidos iónicos de alta pureza, pero el proceso es muy caro para la producción de líquidos iónicos a gran escala. El método más común es llevar a cabo el intercambio con una disolución acuosa de la forma ácida del anión, la sal de amonio o la sal de un metal alcalino. Cuando se usa este método sintético, es importante que el líquido iónico pueda ser aislado sin contaminación de subproductos que contengan haluros. Lancaster y cols. [17] han sugerido un método sintético para la preparación de  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ . En esta síntesis, que podría en principio ser adaptada a cualquier sistema miscible con agua, el líquido iónico se forma por la metátesis entre  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Cl}]$  y  $\text{HBF}_4$  en una disolución acuosa. El producto de reacción es extraído en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y la fase orgánica obtenida se extrae a su vez con pequeños volúmenes de agua desionizada hasta que el agua de lavado presente pH neutro. Posteriormente al tratamiento, el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es eliminado por evaporación en rotavapor. Si se desea un mayor grado de purificación del líquido iónico, se puede mezclar con carbón activo durante 12 horas. Finalmente, el líquido iónico se filtra a través de una columna de alúmina ácida o neutra y se seca con calentamiento a vacío. El rendimiento obtenido mediante el procedimiento descrito oscila en torno al 70% cuando la síntesis se realiza a gran escala. De forma alternativa, las reacciones de metátesis pueden llevarse a cabo en un disolvente orgánico tal como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , como describen Cammarata y cols. [18], o en acetona, como señalan Fuller y cols. [19]. En ambos sistemas los materiales de partida no son totalmente solubles en el medio de reacción, por lo que permanecen en forma de suspensión. En el caso de utilizar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente, se obtienen unos rendimientos que oscilan entre un 70% y 80%, lo que permite usar dicho disolvente en la preparación de líquidos iónicos que contengan una amplia variedad de aniones tales como:  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ .

Un método alternativo para la preparación de líquidos iónicos de alta pureza, propuesto por Wasserscheid y Keim [20], se basa en el uso de resinas de intercambio iónico. En este sentido, Lall y cols. [21], han realizado la síntesis de líquidos iónicos basados en aniones fosfato con cationes de poliamonio basándose en esta metodología.

### 3.1.3. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos

Una de las propiedades que hacen a los líquidos iónicos especialmente atractivos como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles es su baja presión de vapor, pero también poseen otra serie de propiedades que los hacen muy interesantes. Así, desde el punto de vista de sus potenciales aplicaciones, lo que convierte a los líquidos iónicos en compuestos realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas [22, 23].

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura son las que se exponen a continuación.

- **Baja presión de vapor.** A diferencia de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias presentan presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, y permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde intervengan, tales como catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.
- **Estabilidad térmica.** Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que generalmente se encuentra entre 350 y 400°C en líquidos iónicos que contienen cationes inorgánicos. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman el líquido iónico. Así, la temperatura de descomposición es menor en el caso de sales de tetralquilamonio que en aquellas basadas en el catión imidazolio; como ejemplos de éstos últimos se exponen los casos del  $[C_2C_1Im][BF_4]$ , que es estable hasta los 300°C, y del  $[C_2C_1Im][NTf_2]$ , hasta los 400°C [3]. Para las sales basadas en cationes  $[C_nC_1Im]^+$  la estabilidad para los diferentes aniones disminuye en la serie  $NTf_2^- > BF_4^- > PF_6^-$  y  $AsF_6^- > I^-, Br^-$  y  $Cl^-$ . Así, los líquidos iónicos que contienen aniones más débilmente coordinados son más estables a la descomposición a altas temperaturas [3, 24-27].

- **Estabilidad química.** Los líquidos iónicos basados en el catión 1,3-dialquilimidazolio son compuestos no inflamables [28] y químicamente inertes [29], a diferencia de los líquidos iónicos basados en cloro-aluminatos, que son muy sensibles a la humedad, y por tanto necesitan ser escrupulosamente protegidos de ella y de otras impurezas de óxido. Estas sales reaccionan de manera muy exotérmica con el agua, produciendo HCl y un precipitado blanco, que se redisuelve por agitación [30]. Además, muchos complejos de metales de transición y sustratos orgánicos no son inertes a los cloroaluminatos, pudiendo reaccionar con ellos.
- **Bajo punto de fusión.** Los líquidos iónicos tienen un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de  $-100^{\circ}\text{C}$ . El punto de fusión depende en gran medida del tamaño de líquido iónico, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del anión y del catión, disminuye el punto de fusión. En el caso de cationes imidazolio con sustituyentes alquilo, un incremento en la longitud de cadena del mismo supone una disminución en el punto de fusión debido al empaquetamiento estérico, llegando a una situación de mínimo sobre los 6 - 8 átomos de carbono, donde la tendencia se invierte debido a la importancia de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas sustituyentes. Del mismo modo, un incremento en la simetría de los iones supone un aumento del punto de fusión, ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. En relación a la dependencia del punto de fusión con la carga, se puede decir de forma general que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización de dicha carga conducen a un incremento del punto de fusión.
- **Densidad.** Es importante destacar que la densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Además, la presencia de impurezas tiene mucha menos influencia en los valores de esta propiedad que en la viscosidad. Para un catión determinado, la densidad para los diferentes aniones varía en la serie:

$$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$$

Para el caso de los cationes, la densidad decrece cuando el tamaño del anión se incrementa [31, 32].
- **Viscosidad elevada.** En general, los líquidos iónicos tienen una viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales, estando comprendida entre 10 y 500 cP. Para dar una idea del orden de magnitud, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es

de 0.890 cP. La viscosidad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con la temperatura [33] y se afecta por la presencia de impurezas contenidas en el líquido iónico [34]. Para el mismo catión, el cambio del anión afecta de manera muy importante a la viscosidad, disminuyendo su valor en la serie  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$ . En estos casos, los parámetros determinantes de la viscosidad son el tamaño del anión y la basicidad del mismo. Así, la disminución en el tamaño del anión disminuye las interacciones van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno. Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico. Esta tendencia no está correlacionada con el tamaño del anión, ya que le afectan otros fenómenos como el establecimiento de puentes de hidrógeno con el catión. Aunque la influencia del catión en la viscosidad es menor, se ha observado que un aumento en la longitud de cadena del sustituyente alquílico del catión imidazolio supone un aumento en los valores de viscosidad que puede disminuirse por el uso de cadenas muy ramificadas [35].

- **Buenas propiedades electroquímicas.** Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímicos, tales como gran estabilidad a la oxidación/reducción, operando en un amplio rango de potenciales y presentando una conductividad eléctrica relativamente buena. Además permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, como ya se ha comentado [36].
- **pH variable.** Su acidez varía de unos a otros, pudiendo encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.
- **Color.** Son incoloros en estado puro. A veces presentan ciertas tonalidades que pueden ser debidas a impurezas.
- **Elevado poder de disolución.** Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como el dimetilsulfóxido (DMSO) o la dimetilformamida (DMF). Dicha polaridad suele ser intermedia entre la del agua y la de los disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del líquido iónico. Así, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones, ya que



solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas [3, 22, 36-39].

- **Solubilidad de gases.** La solubilidad de gases, como por ejemplo H<sub>2</sub>, CO y O<sub>2</sub>, es generalmente buena en líquidos iónicos y los hace disolventes atractivos para llevar a cabo hidrogenaciones catalíticas, carbonilaciones, hidroformilaciones y oxidaciones aeróbicas [40].
- **Hidrofilicidad/hidrofobicidad.** La miscibilidad de los líquidos iónicos con agua es una propiedad particularmente interesante. Todos los líquidos iónicos descritos hasta la fecha son higroscópicos. Mientras algunos son miscibles con agua en todas las proporciones, como es el caso de [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][BF<sub>4</sub>], otros se saturan con ella, formando entonces un sistema bifásico [41]. En este grupo se encuentran [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] y [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][NTf<sub>2</sub>]. La solubilidad de los líquidos iónicos con agua depende en gran medida de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre dicho anión y el agua; el catión tiene un efecto secundario en esta propiedad [18]. Aun así, la lipofilicidad de las sales de dialquilimidazolio, se puede incrementar mediante el aumento en la longitud de cadena de los grupos alquílicos [27, 42].
- **Nucleofilicidad.** La nucleofilicidad de algunos líquidos iónicos ha sido medida a través de la variación de  $\lambda_{\max}$  del reactivo solvatocrómico [Cu(acac)(tmem)][BPh<sub>4</sub>] (acac = acetilacetona; tmem = N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina) [39]. De las medidas realizadas se deduce que el valor de  $\lambda_{\max}$  es únicamente dependiente del anión. El orden de nucleofilicidad para algunos de los aniones de los líquidos iónicos es el siguiente: PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> < TfO<sup>-</sup>. Así, mientras la carga en el anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup> se encuentra más deslocalizada, la estructura cristalina de las sales de imidazolio basadas en el anión NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> sugieren que en éste la carga negativa está localizada a lo largo de enlace S-N-S, aumentando así el poder nucleófilo del mismo. No se dispone de valores para el anión BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, pero Irimescu y Kato [43], proponen que el orden de nucleofilicidad es el siguiente: PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < TfO<sup>-</sup>, atendiendo a los valores del número dador de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y de TfO<sup>-</sup>.
- **Toxicidad y biodegradabilidad.** Algunos autores [44] han realizado revisiones de los estudios de biodegradabilidad de los líquidos iónicos, de los diversos métodos de evaluación de la misma, y de las tendencias observadas para los líquidos iónicos de estructuras similares. Aunque no es posible efectuar una generalización, se ha encontrado

que algunos líquidos iónicos son más biodegradables cuando presentan un grupo éster, amida, hidroxilo, aldehído, ácido o cadenas alquílicas lineares [45]. Estas propiedades se desarrollan en el apartado siguiente.

### 3.1.4. Toxicidad de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son reconocidos universalmente como una alternativa limpia a los disolventes orgánicos volátiles convencionales, principalmente por su presión de vapor casi nula. Para un uso seguro de estos nuevos disolventes es necesario conocer su toxicidad y biodegradabilidad. Aunque estos parámetros todavía no han sido determinados para muchos líquidos iónicos, su despreciable volatilidad reduce las posibles exposiciones, de forma que el contacto directo con la piel o la ingestión son las únicas vías de contaminación. Numerosos tests experimentales con sistemas biológicos se utilizan para evaluar la toxicidad de los líquidos iónicos, tales como el ensayo de inhibición de la acetilcolinesterasa (AChE) o los tests de toxicidad en bacterias (p.e., *Vibrio fischeri*), algas verdes (p.e., *Pseudokirchneriella subcapitata*), cultivos celulares, plantas (p.e., trigo, *Triticum aestivum*), peces (p.e., *Danio rerio*), crustáceos (p.e., *Daphnia magna*) y animales (p.e., *Rana nigromaculata*) [46].

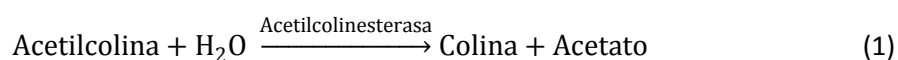
Se han estudiado los diferentes grados de toxicidad de los líquidos iónicos, comparados con los compuestos químicos utilizados habitualmente como disolventes en la industria química, lo que puede deberse a la enorme variedad de líquidos iónicos existente [47]. Muchos de los líquidos iónicos estudiados son irritantes y tienen toxicidades similares a los disolventes orgánicos convencionales. Sin embargo, algunos estudios han mostrado que es posible diseñar líquidos iónicos no tóxicos y biodegradables seleccionando adecuadamente el catión y el anión constituyentes del mismo. A continuación se muestra un resumen de los tests más usados normalmente para la evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de los líquidos iónicos, junto con algunas pautas para el diseño de líquidos iónicos no tóxicos y biodegradables.

#### 3.1.4.1. Toxicidad *in vitro* usando la enzima AChE

Los ensayos *in vitro* permiten la determinación de la toxicidad fuera de organismos vivos en condiciones ambientales controladas. La acetilcolinesterasa (Acetylcholinesterase, AChE) es una enzima esencial para el sistema nervioso de organismos superiores que suele emplearse para este tipo de ensayos. El centro activo de esta enzima tiene una estructura muy

conservativa entre especies. La inhibición del centro activo de la enzima tiene importantes consecuencias sobre la salud humana, y el mecanismo de actuación de muchos insecticidas y pesticidas se basa en esta inhibición.

La acetilcolinesterasa cataliza la hidrólisis del neurotransmisor acetilcolina obteniendo colina y acetato, degradando así la acetilcolina del medio (1). Cuando la enzima se inhibe y no se destruye la acetilcolina, se produce hiper-actividad nerviosa que puede causar la muerte del individuo.



La toxicidad *in vitro* empleando la enzima AChE mediante el método espectrofotométrico de Ellman [48] se basa en la medida de la actividad de la enzima por colorimetría a 412 nm. La enzima hidroliza la acetilcolina a tiocolina, que reacciona con el ácido 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzoico (DTNB) formando una especie coloreada que adsorbe a 412 nm.

La toxicidad se expresa normalmente como la concentración de agente reductor que produce el 50% de la luminiscencia inicial ( $EC_{50}$ ) [49], y se suele expresar en términos logarítmicos ( $\log EC_{50}$ ). Así, cuanto mayor sea el valor de  $EC_{50}$ , menor será la toxicidad del compuesto. Teniendo esto en cuenta, los ensayos *in vitro* solo proporcionan indicadores de un peligro potencial, pero no implican un efecto global sobre el organismo. Para causar algún efecto en el organismo, Los compuestos necesitan alcanzar el centro activo.

Arning y cols. [50] llevaron a cabo un estudio sobre la inhibición de AChE mediante diferentes líquidos iónicos. Este estudio tuvo en cuenta la influencia del grupo principal y la cadena lateral, la regioselectividad y consideraciones acerca de la estructura general. De este modo encontraron que las especies aniónicas se mostraron inactivas en los ensayos de inhibición de la enzima AChE. De las 19 especies aniónicas estudiadas, sólo produjeron una inhibición significativa fluoruro, hexafluoroantimoniato y hexafluorofosfato, con valores logarítmicos de  $IC_{50}$  (mitad de la máxima concentración de inhibición) de 575  $\mu\text{M}$  ( $\text{F}^-$ ), 219  $\mu\text{M}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ), y 145  $\mu\text{M}$  ( $\text{PF}_6^-$ ), siendo el anión 1-dodecilsulfato el inhibidor más débil ( $\log IC_{50} = 912 \mu\text{M}$ ). El efecto del grupo principal puede modularse para reducir la inhibición de la AChE seleccionando grupos polares, no-aromáticos o incorporando grupos hidroxilo, éter o nitrilo dentro de las cadenas laterales conectadas a la estructura central catiónica. Estos autores identificaron los grupos dimetilaminopiridinio y quinolinio como los grupos centrales

que producían la mayor inhibición de la enzima, con valores de  $\log IC_{50}$  de 0.6, 0.99, 0.5 y  $< 0 \mu\text{M}$  para el cloruro de 4-(dimetilamino)-1-butilpiridinio, bromuro de 4-(dimetilamino)-1-etilpiridinio, cloruro de 4-(dimetilamino)-1-hexilpiridinio y bromuro de 4-(dimetilamino)-1-octilquinolio, respectivamente. Por otro lado, el grupo central morfolinio resultó ser el único débilmente inhibidor e incluso inactivo con valores de  $\log IC_{50}$  de  $3 \mu\text{M}$ .

### 3.1.4.2. Bioacumulación

El coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{i,ow}$ ) de una sustancia se define como la relación de concentración molar (C) de una sustancia química en 1-octanol y agua en disolución diluida, de la siguiente manera [51]:

$$K_{i,ow} \equiv \frac{C_i^o}{C_i^w} \approx \frac{w_i^o}{w_i^w} \frac{1-w_i^w}{1-w_i^o} \frac{\rho^o}{\rho^w} \quad (2)$$

Donde  $C_i^o$  es la concentración molar de líquido iónico disuelto en la fase rica en octanol, y  $C_i^w$  es la concentración molar del líquido iónico disuelto en la fase rica en agua. Este coeficiente es comúnmente utilizado como una medida cuantitativa de la capacidad de las sustancias para atravesar membranas biológicas. A mayor coeficiente de partición, mayor será el potencial de bioacumulación y mayor la penetración de los compuestos a través de la piel, incrementando la toxicidad. Este parámetro ha sido medido en un gran número de líquidos iónicos y, en general, es significativamente más bajo que para disolventes orgánicos convencionales debido a la naturaleza de los líquidos iónicos [52].

Como puede observarse en la Tabla 3.1, los valores de los coeficientes de partición octanol-agua ( $\log K_{i,ow}$ ) de los líquidos iónicos estudiados por Lide [53], ordenados de mayor a menor toxicidad según los valores de  $\log EC_{50}$ , son menores que los valores obtenidos por Ropel y cols. [52] para compuestos orgánicos volátiles (VOCs) comunes. Los líquidos iónicos con sustituyentes butilo presentan coeficientes de partición octanol-agua ( $\log K_{i,ow} \approx -2.40$ ) mucho menores que aquellos con sustituyentes octilo ( $\log K_{i,ow} \approx 0.08$ ) o hexilo ( $\log K_{i,ow} \approx 0.15$ ), y por tanto son más solubles en agua. De este modo, aquellos líquidos iónicos con cadenas alquílicas más largas en sus cationes serán más tóxicos, incluso, que los disolventes comúnmente usados en la industria. Estos valores concuerdan con los resultados de  $EC_{50}$  obtenidos por Docherty y Kulpa [47] para líquidos iónicos, y Kaiser y Palabrica [54] para VOCs en tests de toxicidad aguda de 30 minutos con *Photobacterium phosphoreum*. Cuanto mayor

es la hidrofobicidad del líquido iónico, mayor es su capacidad de penetrar en las membranas biológicas y, por tanto, mayor es su toxicidad.

Este coeficiente también fue aplicado por Ortuño y cols. [55], que determinaron los coeficientes de partición iónica de cationes imidazolio entre agua y la membrana de un electrodo selectivo de iones basado en el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$ . Estos autores encontraron una relación entre los valores obtenidos de los coeficientes de partición y los valores de toxicidad,  $\log EC_{50}$ , para cloruros de imidazolio en fitoplancton *Selenastrum capricornutum* medidos por Matzke y cols. [56]. Al ser similares los valores de ambas medidas, los coeficientes de partición pueden utilizarse en la predicción del nivel de toxicidad de los líquidos iónicos estudiados.

**Tabla 3.1.** Peso molecular (M), coeficientes de partición octanol-agua ( $\log K_{i,ow}$ ) y toxicidad expresada como  $\log EC_{50}$  (ppm) de diferentes líquidos iónicos y otros compuestos orgánicos volátiles comunes.

Compuesto	M	$\log K_{i,ow}$	$\log EC_{50}$
$[C_8C_1Im][Br]$	275.19	~0.80	0.07
$[C_8C_1Pyrr][Br]$	286.19	~0.80	0.25
$[C_6C_1Im][Br]$	247.14	~0.15	0.81
o-Xileno	106.18	3.12	0.97
$[C_6C_1Pyrr][Br]$	258.14	~0.15	1.48
Fenol	94.12	1.48	1.49
Tolueno	92.15	2.73	1.50
Metil isobutil cetona	100.16	1.31	1.90
$[C_4C_1Pyrr][N(CN)_2]$	216.22	~ -2.40	1.99
Benceno	78.12	2.13	2.03
$[C_4C_1Pyrr][Br]$	230.09	~ -2.40	2.12
Etilenglicol	62.07	1.20	2.79
$[C_4C_1Im][Cl]$	174.63	-2.40	2.95
$[C_4C_1Im][N(CN)_2]$	205.22	~ -2.40	2.99
Cloroformo	119.38	1.97	3.08
$[C_4C_1Im][Br]$	219.08	-2.48	3.35
Diclorometano	84.93	1.25	3.40
Acetona	58.08	-0.24	4.29
Metanol	32.04	-0.74	5.00

### 3.1.4.3. Toxicidad en células de mamíferos

La toxicidad *in vitro* de una sustancia se puede estudiar en células de mamíferos, tales como células de leucemia de rata (IPC-81), células de glioma de rata (C6) y células de carcinoma de colon humano (CaCo-2) [57]. Este último tipo de células son buenos modelos *in vitro* de células epiteliales del intestino.

- **Células de leucemia de rata (IPC-81)**

Ishiyama y cols. [58] desarrollaron un ensayo colorimétrico con la sal monosódica de 2-(4-yodofenil)-3-(4-nitrofenil)-5-(2,4-disulfofenil)-2H-tetrazolio (WST-1) para determinar la toxicidad de una sustancia. La habilidad de reducir del reactivo WST-1, que determina las células viables, se mide colorimétricamente a 450 nm.

La supervivencia celular se calcula como el porcentaje de células viables (medidas como la reducción de WST-1) comparadas con las células control según la ecuación:

$$\% \text{Supervivencia} = \frac{(\text{absorbancia de las células problema})}{\text{absorbancia de las células control}} \times 100 \quad (3)$$

Stasiewicz y cols. [59] estudiaron la toxicidad de líquidos iónicos compuestos por cationes 1-alcoximetil-3-hidroxipiridinio y aniones acesulfamato, sacarinato y cloruro en células de leucemia de rata promielocíticas ICP-81. Estos autores encontraron que cuanto mayor es la cadena alcoximetílica, mayor es la inhibición que sufre la enzima a concentraciones efectivas. Esto puede demostrarse con los valores de  $EC_{50}$  obtenidos, siendo de  $3.1 \times 10^3$ ,  $4.2 \times 10^3$ , y  $3.1 \times 10^3$  M para cadenas  $-C_3H_7$  en sales de acesulfamato, sacarinato y cloruro, respectivamente, mientras que para cadenas de  $-C_{11}H_{23}$  estos valores disminuyen a  $0.03 \times 10^3$ ,  $0.03 \times 10^3$ , y  $0.04 \times 10^3$  M, respectivamente.

- **Células de glioma de rata (C6)**

También puede determinarse la toxicidad de sustancias en células de mamíferos mediante células de glioma de rata (C6). La supervivencia celular se obtiene de la misma forma que para las células ICP-81, pero en este caso las células se cultivan durante 24 horas después de la adición de la sustancia a testar (en lugar de 48 horas) incluyendo al igual que en el caso anterior las últimas cuatro horas con el reactivo WST-1 [57, 59]. Ranke y cols. [57] estudiaron

la sorción, distribución y citotoxicidad de una serie de hexafluorofosfatos de 1-alkil-3-metilimidazolios en estas células y cuantificaron la influencia de la longitud de la cadena alquílica por análisis de regresión lineal. Encontraron que el par iónico formado por el anión y el catión reduce el efecto del anión en la toxicidad del líquido iónico. De acuerdo con los valores de  $\log EC_{50}$  ( $>3 \mu\text{M}$  para  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ ,  $3.08 \mu\text{M}$  para  $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ ,  $2.76 \mu\text{M}$  para  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ ,  $1.90 \mu\text{M}$  para  $[\text{C}_9\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , y  $1.69 \mu\text{M}$  para  $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ ) la toxicidad disminuye con la longitud de la cadena alquílica para los hexafluorofosfatos de 1-alkil-3-metilimidazolios. Así, para el mismo anión, la toxicidad del líquido iónico puede variar con el catión.

- **Células de carcinoma de colon humano (CaCo-2)**

Para determinar la toxicidad de una sustancia con células CaCo-2, cuando las células están en fase de crecimiento exponencial, aproximadamente a los 3 días de incubación, se añaden los tóxicos al medio para obtener un determinado rango de concentraciones. Al cuarto día se quita el medio con los tóxicos y se añade un medio nuevo con el reactivo colorimétrico soluble, bromuro de [3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolio] [60], que produce una disolución amarilla. Después de tener el reactivo en contacto con las células vivas durante cuatro horas y añadir la enzima succinato dehidrogenasa, se obtiene un compuesto insoluble de color azul violáceo (formazán), cuya absorbancia puede medirse a 570 nm [61]. De este modo, el porcentaje de supervivencia celular se calcula de acuerdo con la concentración de tóxico y se obtienen las curvas de dosis-respuesta y los valores de  $EC_{50}$ .

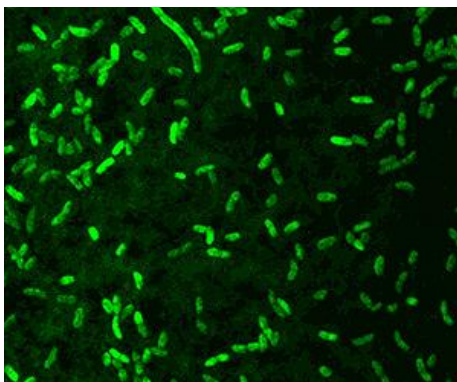
Frade y cols. [62] realizaron una evaluación toxicológica de líquidos iónicos en células cancerígenas de colon humano (CaCo-2). De acuerdo con sus resultados la presencia de grupos fenilo parece no contribuir a la no toxicidad de líquidos iónicos basados en metilimidazolios, pero, por ejemplo, la introducción de grupos  $-\text{COOH}$  dan lugar a una gran reducción de la toxicidad de 1-decil-3-metilimidazolios. Estos autores concluyeron que  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ ,  $[\text{C}_2\text{OHC}_1\text{Im}]^+$ , y  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}]^+$  son potenciales candidatos para obtener líquidos iónicos menos tóxicos para los humanos, junto con otras combinaciones con diferentes cationes que también fueron prometedoras. Por otro lado, los aniones dan lugar a variaciones significativas, como el  $\text{PF}_6^-$  que produce una mayor influencia que otros aniones comunes como el  $\text{NTf}_2^-$  y la  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ .

#### 3.1.4.4. Ecotoxicidad

Los tests de ecotoxicidad se usan comúnmente para detectar los efectos crónicos y agudos de ciertas sustancias en organismos representativos, especialmente acuáticos, como bacterias marinas luminiscentes (*Vibrio fischeri*), pulgas de agua (*Daphnia magna*), algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Scenedesmus magna*, *Chlorella vulgaris*, *Skeletoma*), y peces (*Danio rerio*, *Oncorhynchus mykiss*, *Pimephales promelas*, *Brachydanio rerio*, *Oryzias latipes*, *Cyprinodon variegatus*, *Lepomis macrochirus*) [63]. Estos tests para bacterias y otros microorganismos tienen la ventaja de que ofrecen vías bioquímicas similares a las de organismos superiores, ciclos de vida cortos y una rápida respuesta a los cambios en el medio.

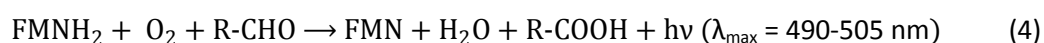
- **Ensayo Microtox®**

Desde hace años el ensayo Microtox® (ISO 11348-3, 1998) se usa para evaluar la toxicidad en muestras ambientales. El sistema de bioensayos Microtox® proporciona un método rápido de determinación de la toxicidad aguda de muestras medioambientales y compuestos puros a partir de la emisión de luz de las bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri* (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri*

Las reacciones de emisión de luz azul verdosa en estas bacterias implican la oxidación de riboflavina fosfato reducido (FMNH<sub>2</sub>), con oxígeno y un aldehído alifático [64], catalizada por la enzima luciferasa. La reacción global se muestra a continuación:



La reacción bacteriana bioluminiscente está relacionada con la respiración celular, por lo que una disminución de la bioluminiscencia indica una reducción de la respiración de la célula. Cuando se exponen las bacterias a sustancias tóxicas, la emisión de luz de la *V. fischeri*



disminuye proporcionalmente a la toxicidad de la muestra, que se expresa en valores de  $EC_{50}$  [49]. Las suspensiones de las bacterias deben incubarse durante una hora. Después de ser atemperadas se preparan alícuotas de 100  $\mu$ L de distintas concentraciones de tóxico y se añaden a cada muestra. Tras 15 minutos, se miden los valores de luminiscencia y se obtienen los valores de  $EC_{50}$ . Para realizar este ensayo, debe controlarse el balance osmótico, la salinidad, temperatura y pH del medio (entre 6 y 8). De este modo puede asegurarse que la disminución de la emisión de luz de las bacterias es exclusivamente debida al efecto de los contaminantes [49].

El ensayo Microtox<sup>®</sup> tiene muchas ventajas en cuanto a sensibilidad, poder discriminante, reproducibilidad y fácil aplicación para contaminantes orgánicos e inorgánicos. Además, resulta más rápido y barato que otros ensayos biológicos.

Este ensayo es ampliamente utilizado en la determinación de la toxicidad de compuestos concretos, en la monitorización de efluentes industriales para controles de calidad en medios acuáticos, y en estudios de contaminación de sedimentos [65].

Los tests de toxicidad que utilizan bacterias han adquirido una gran importancia en los últimos años. En el caso de los ensayos Microtox<sup>®</sup>, los datos obtenidos se correlacionan bien con los proporcionados por otros tests de toxicidad aguda estándares [54, 66-68]. Por ello, la toxicidad en bacterias *V. fischeri* puede aplicarse en la predicción de este parámetro en otros organismos acuáticos [68-72]. De hecho, los tests Microtox<sup>®</sup> realizados con *V. fischeri* han mostrado mayor sensibilidad y ajuste a los resultados que otros ensayos realizados con peces o con *D. magna*. Como ejemplo, pueden citarse los datos de toxicidad en *V. fischeri* y *D. magna* obtenidos por Couling y cols. [65] que proporcionan ecuaciones correlativas y predictivas para determinar los factores que dan lugar a la toxicidad en un amplio rango de líquidos iónicos. Estos autores encontraron que los líquidos iónicos con sustituyentes alquílicos más cortos en el catión normalmente tenían menor toxicidad [47, 73-75]. Como puede observarse en la Tabla 3.2, los líquidos con cadenas alquílicas más largas presentan mayores valores de toxicidad. Por ejemplo, los valores obtenidos por Couling y cols. [65] para  $[C_1C_1C_1C_1N][Br]$  y  $[C_2C_2C_2C_2N][Br]$  fueron  $>2$  mmol/L, valor bastante superior al obtenido para  $[C_4C_4C_4C_4N][Br]$  que fue de 0.27 mmol/L, y por tanto más tóxico. Incluso cambiando uno sólo de los sustituyentes alquílicos, como en el caso del  $[C_6C_2C_2C_2N][Br]$  ( $\log EC_{50} = -0.54$  mmol/L), la toxicidad aumenta.

Estos autores también encontraron que la introducción de grupos oxigenados en las cadenas alquílicas, como éteres o ésteres, daban lugar a una disminución de la toxicidad de

compuestos de guanidinio e imidazolio. Respecto al efecto de los diferentes cationes, observaron que los líquidos iónicos basados en fosfonio (p.e.  $[C_4C_4C_4C_4P][Br]$  con  $\log EC_{50} = -0.29$  mmol/L) parecen ser más tóxicos que sus análogos basados en amonio, con el mismo anión y cadenas alquílicas ( $[C_4C_4C_4C_4N][Br]$  con  $\log EC_{50} = 0.27$  mmol/L).

Comparando los valores de toxicidad de los líquidos iónicos estudiados con los que presentan algunos disolventes industriales convencionales, para *V. fischeri* se observa que algunos presentan valores mayores y otros menores que dichos disolventes industriales (Tabla 3.2).

**Tabla 3.2.** Resultados experimentales de toxicidad obtenidos por Couling y cols. [65] para *V. fischeri* expresados como  $\log EC_{50}$  (mmol/L) para diversos líquidos iónicos y otros compuestos orgánicos volátiles comunes. Valores ordenados de mayor a menor toxicidad.

Líquido iónico	$\log EC_{50}$	Disolvente orgánico	$\log EC_{50}$
$[C_1C_1NC_4Py][Br]$	-0.68	4-Dimetilaminopiridina	-0.41
$[C_6C_2C_2C_2N][Br]$	-0.54	3,5-Dimetilpiridina	-0.36
$[C_4C_4C_4C_4P][Br]$	-0.29	Piridina	0.87
$[C_4C_4C_4C_2P][C_2C_2PO_4]$	0.07	1-Bromobutano	0.95
$[C_4C_4C_4C_4N][Br]$	0.27	Dicianoamida sódica	1.72
$[C_4C_1Im][NTf_2]$	0.39	1-Clorobutano	1.92
$[C_{14}C_6C_6C_6P][Br]$	0.41	Bromuro sódico	2.29
$[Chol][NTf_2]$	1.15		
$[Chol][Cl]$	>2.0		
$[C_2C_2C_2C_2N][Br]$	>2.0		
$[C_1C_1C_1C_1N][Br]$	>2.0		

- Toxicidad en *Daphnia magna*

La especie *Daphnia magna* (Figura 3.4) es un crustáceo de agua dulce que vive en lagos y estanques alimentándose de algas microscópicas.



**Figura 3.4.** Imagen de individuo de *Daphnia magna*

Esta especie suele ser utilizada por agencias reguladoras (p.e., United States Environmental Protection Agency, European Organization for Economic Cooperation and Development, Association Française de Normalisation, Deutsches Institut für Normung) como organismo modelo en ensayos de biotoxicidad debido a su eficiencia y sensibilidad a una amplia variedad de contaminantes.

Estos organismos tienen una gran sensibilidad a sustancias tóxicas, siendo capaces de detectar, por ejemplo, 0.005 mg de mercurio en agua o incluso menores concentraciones de muchos pesticidas en desechos industriales. Concretamente, los tests de toxicidad con *D. magna* pueden usarse para determinar la potencial letalidad de compuestos químicos puros, agua potable, doméstica y efluentes industriales, aguas superficiales o subterráneas, entre otros.

Bernot y cols. [76] estudiaron los efectos agudos de líquidos iónicos basados en imidazolio sobre la supervivencia de *D. magna* y otros efectos crónicos sobre el número de primerizos neonatos, número total de neonatos y tamaño medio de la progenie. Los líquidos iónicos basados en imidazolio resultaron ser más tóxicos sobre *D. magna* que las sales sódicas, pero menos que otros compuestos químicos comunes, como cloruro o amoníaco (Tabla 3.3). En este estudio, la toxicidad está aparentemente relacionada con el cation imidazolio y no con el anión de los líquidos iónicos, siendo la toxicidad de estos líquidos iónicos comparable a la de compuestos químicos normalmente usados en procesos de manufactura y desinfección (p.e. amoníaco y fenol).

**Tabla 3.3.** Concentraciones letales para *Daphnia magna* de diferentes compuestos químicos y líquidos iónicos en bioensayos de toxicidad aguda de 48 horas. Valores de toxicidad expresados como LC<sub>50</sub> (ppm) ordenados de mayor a menor toxicidad.

Compuesto	LC <sub>50</sub>
Cloro	0.12-0.15
Amoníaco	2.9-6.93
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Br]	8.03
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	14.80
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	19.91
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	10.68
Fenol	10-17
Benceno	356-620
Metanol	3289
Acetonitrilo	3600
NaBF <sub>4</sub>	4765.75
NaPF <sub>6</sub>	9344.81

### 3.1.4.5. Toxicidad en animales

La toxicidad en animales se determina según su efecto mortal después de un determinado periodo de tratamiento. En el caso de los mamíferos se reduce a 24 horas, mientras que para peces el tiempo de exposición puede ser de más de 96 horas.

Para determinar la toxicidad los animales se dividen en grupos, cada uno de ellos expuesto a una concentración química específica mediante una inyección intraperitoneal (en mamíferos) o directamente en agua (para peces). Las dosis se basan en ensayos preliminares y los efectos tóxicos observados en los animales.

Pretti y cols. [77] analizaron la toxicidad en agua de varios líquidos iónicos con distintos aniones y cationes en pez cebra (*Danio rerio*) (Figura 3.5). Estos autores observaron una disminución de la actividad general de los animales, pérdidas de equilibrio, natación errática, inmovilidad en medio del agua por tiempos prolongados y alteraciones de la piel. Expresaron la toxicidad como la concentración media letal ( $LC_{50}$ ), definida como el valor capaz de matar al 50% de los individuos, en este caso los peces estudiados en el baño después de una exposición continua durante 96 horas. Los líquidos iónicos basados en imidazolio, piridinio y pirrolidinio mostraron valores de  $LC_{50}$  mayores de 100 mg/L por lo que se consideran no tóxicos para los peces cebra. Por otro lado, las sales de amonio AMMOENG 100™ y AMMOENG 130™ mostraron valores de  $LC_{50}$  considerablemente bajos comparados con los publicados para disolventes orgánicos y aminas terciarias.



**Figura 3.5.** Imagen de individuos de *Danio rerio*.

En mamíferos, los resultados mostraron que se necesita un grado agudo de exposición para causar daño al animal. Fueron notables los distintos signos clínicos adversos encontrados, como la hiperactividad o posturas anormales [78].

Bailey y cols. [79] estudiaron los efectos de la exposición de ratones a un líquido iónico usado habitualmente,  $[C_4C_1Im][Cl]$ , y que puede ser objeto de una potencial exposición a humanos por contaminación de aguas y tierra con efluentes industriales y vertidos accidentales. Tras la exposición a este líquido iónico con uno de estos cuatro tratamientos: control, 113 mg/kg/día, 169 mg/kg/día, o 225 mg/kg/día de  $[C_4C_1Im][Cl]$ , el peso de los fetos disminuyó y las malformaciones fueron más numerosas a dosis mayores. Además, el aumento de peso de las madres disminuyó en los controles de 10.67 g a 9.28 g en los especímenes tratados con la dosis de 225 mg/kg/día. Este resultado indica la posibilidad de efectos adversos incluso para un líquido iónico común como el  $[C_4C_1Im][Cl]$ .

#### 3.1.4.6. Biodegradabilidad

La biodegradabilidad está directamente relacionada con el potencial de las sustancias para acumularse y persistir en el medio ambiente. Los tests más usados son el test modificado Sturm y los tests de la botella cerrada (OECD 301 B y D, respectivamente), el test de oxígeno disuelto en agua (OECD 301 A) y el test de espacio de cabeza para  $CO_2$  (ISO 14593) [44]. Los compuestos que consiguen un nivel de biodegradación superior al 60% se denominan “fácilmente degradables” [80]. Se ha encontrado que ciertos líquidos iónicos son biodegradables, especialmente si tienen un grupo éster en la cadena alquílica lateral del catión [73, 80, 81]. Por ejemplo, el porcentaje de biodegradación obtenido para los líquidos iónicos  $[C_2OCOC_1Im][Br]$  y  $[C_2OCOC_1Im][BF_4]$  fue del 48% y 59% respectivamente, lo que significa que son bastante biodegradables [44]. En estudios posteriores [80], se obtuvo una pequeña biodegradación del  $[C_4C_1Im][C_8SO_4]$  después de 28 días mientras que otros líquidos iónicos ( $[C_4C_1Im][Br]$ ,  $[C_4C_1Im][Cl]$ ,  $[C_4C_1Im][BF_4]$ ,  $[C_4C_1Im][PF_6]$ ,  $[C_4C_1Im][N(CN)_2]$  y  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ ) se mantuvieron prácticamente intactos (menos del 5% de biodegradación). Generalmente, la modificación del anión no representa un cambio en la biodegradabilidad, pero el anión octil sulfato demostró ser una excepción.

Los datos de biodegradación de líquidos iónicos son escasos todavía comparados con la cantidad de estudios de toxicidad existentes. Sin embargo, cabe destacar que los nuevos trabajos sobre biodegradabilidad están dando lugar a aplicaciones de líquidos iónicos biodegradables en síntesis química, como la obtención de líquidos iónicos a partir de materiales biorrenovables, como la fructosa, pudiendo ser aplicados como disolventes reciclables [82].

#### **3.1.4.7. Perspectivas futuras**

Como se ha comentado, se han publicado diferentes grados de toxicidad de los líquidos iónicos comparados con los que tienen los compuestos químicos usados normalmente en la industria química. Esto es debido a la gran variedad de líquidos iónicos que existen. Los estudios de toxicidad de líquidos iónicos han mostrado cómo esta varía según su composición catiónica y aniónica, pero también según sus productos de degradación. De hecho, los líquidos iónicos basados en el anión  $\text{PF}_6^-$  pueden degradarse en presencia de agua y formar HF [83]. La evaluación del riesgo que suponen los líquidos iónicos para el medio ambiente, comparados con los disolventes industriales tradicionales, debe considerar además de su toxicidad la presumible, y reducida, exposición a los mismos. En este sentido, se debe notar que en contraste con los disolventes convencionales, la presión de vapor casi nula asociada a los líquidos iónicos puede reducir las emisiones y por tanto la exposición a estos compuestos. En cualquier caso son precisas investigaciones adicionales para evaluar los posibles riesgos alcanzables. Para ello, se deben aplicar un gran número de ensayos y métodos de evaluación, incluyendo estudios enfocados a las vías de exposición, así como a los procesos de bioacumulación y degradación. No obstante, De los estudios llevados a cabo se ha podido obtener información estructural que permite el diseño racional de líquidos iónicos más seguros. La relación estructura-actividad y la correlación cuantitativa de ésta (modelos QSAR) pueden utilizarse como modelos predictivos para relacionar cualitativa y cuantitativamente la estructura de una sustancia (p.e. líquidos iónicos) con sus propiedades (p.e. toxicidad, biodegradabilidad) mediante la aplicación de herramientas estadísticas. El desarrollo de modelos aplicados a los tests de toxicidad y biodegradabilidad es muy útil tanto para el diseño de nuevos líquidos iónicos no tóxicos y biodegradables como para el análisis de los mecanismos toxicológicos. Además, debe considerarse que los modelos y resultados de los análisis deben mejorarse de forma continua para la obtención de nueva información toxicológica sobre los líquidos iónicos.

#### **3.1.5. Aplicaciones generales de los líquidos iónicos**

El creciente interés académico y comercial en los líquidos iónicos se debe principalmente al gran número de potenciales aplicaciones que además se suelen describir como más “verdes” que los procesos tradicionales [84]. Aunque no se puede afirmar con rotundidad que los líquidos iónicos sean totalmente “verdes”, lo que sí es cierto es que los procesos químicos basados en el empleo de estos nuevos disolventes presentan notables beneficios

medioambientales al reducir la generación de residuos (eliminando las pérdidas de disolvente por evaporación y mediante la reutilización del líquido iónico) y el consumo de energía (en la recuperación de los productos se elimina la etapa de evaporación del disolvente que lleva asociada un alto consumo de energía). Estas ventajas frente a los disolventes orgánicos convencionales son debidas a sus propiedades [85], comentadas en el apartado, y han dado lugar a un gran impulso en el uso de los líquidos iónicos en la industria.

- **Disolventes y catalizadores**

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos mediante la variación de la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como disolventes y/o catalizadores tanto en catálisis orgánica, síntesis inorgánica y biocatálisis [40, 86].

Además, en la última década ha tenido lugar un impulso creciente en el uso de los líquidos iónicos como disolventes en la industria de procesos. Así, su elevado poder disolvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido, procesos sólido-líquido tradicionales y en absorción de gases. En este contexto cabe destacar su empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases [87, 88].

- **Aplicaciones energéticas: producción, almacenamiento y uso eficiente de la energía**

Los líquidos iónicos presentan multitud de aplicaciones en la producción, almacenamiento y uso de la energía [89], gracias a dos características que les permiten ser considerados como una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor: (i) amplio rango en el que se encuentran en estado líquido y (ii) alta estabilidad térmica. Por ello, los líquidos iónicos presentan un gran potencial para competir en el mercado de los fluidos de transferencia de calor, frente a los fluidos orgánicos sintéticos y los basados en las siliconas de mayor éxito.

Vijayaraghavan y cols. [90] utilizaron el líquido iónico  $[C_4C_1Pyrr][NTf_2]$  en la polimerización exotérmica de estireno (St) y acrilonitrilo (AN). Estos autores observaron que los líquidos iónicos son capaces no solo de reducir el auto-calentamiento exotérmico de las reacciones sino

también de disminuir la descomposición exotérmica de los productos, que es la principal fuente de emanación de gases tóxicos.

Matsui y cols. [91], usaron el líquido iónico  $[C_2C_1Im][NTf_2]$  para la preparación de una célula solar sensibilizada por colorante de 100 mm x 100 mm. Aunque el transporte de masa es más lento que con otros electrolitos volátiles por su alta viscosidad [92], obtuvieron una eficiencia de conversión energética del 2.7%, siendo el máximo de 4.5% para una célula 9 mm x 5 mm formada por este líquido iónico.

Aunque actualmente queda mucho por conocer acerca de las especiales propiedades de los líquidos iónicos, cada vez aparecen más estudios de las características de estos compuestos y de comparación con otros fluidos de transferencia de calor [93-96].

- **Lubricantes**

Los líquidos iónicos ofrecen todas las buenas propiedades que necesita un lubricante: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Estudios recientes han mostrado que estos líquidos iónicos pueden reducir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal [97, 98] metal-cerámico [99] y cerámico-cerámico [100, 101].

Estos compuestos tienen propiedades tribológicas similares o incluso mejores en algunos casos que las de los lubricantes convencionales [102, 103], pudiendo ser mejoradas con aditivos convencionales como el tricresilfosfato (TCP) y el dibencildisulfito (DBDS) [104]. Además pueden usarse como aditivos de lubricantes convencionales [98, 105-107]. Por ejemplo, Qu y cols. [105] observaron una disminución del desgaste usando una mezcla de 90% aceite mineral y 10% del líquido iónico estudiado,  $[C_8C_8C_8N][NTf_2]$ , en lugar del lubricante o el líquido iónico por sí solos.

- **Nuevos materiales en Química Analítica**

Los líquidos iónicos han sido usados como fase estacionaria en cromatografía de gases [108-113], aditivos en cromatografía líquida de alta resolución [114-117] y como electrolitos en electroforesis capilar [118-121]. Como ejemplo, la compañía española NOVARTIS utiliza líquidos iónicos como espaciadores de cabeza en cromatografía de gases.



Usando los líquidos iónicos se consigue la cuantificación de analitos con bajos puntos de ebullición que no podrían detectarse usando disolventes orgánicos convencionales.

Además son usados en la construcción de sensores como los electrodos selectivos de iones, formando parte de la composición de sus membranas [55, 122], y en espectrometría de masas como matrices [123] o aditivos [124]. En resumen, los líquidos iónicos son ampliamente utilizados en el campo de la química analítica.

- **Agentes de extracción de metales**

Las primeras investigaciones en esta línea estaban orientadas a la sustitución de los disolventes orgánicos convencionalmente empleados como diluyentes, tales como cloroformo, n-dodecano o 1-octanol, por líquidos iónicos. De esta manera, se evitaba la emisión de compuestos orgánicos volátiles asociada al empleo de los disolventes orgánicos convencionales y se aprovechaban las propiedades físico-químicas únicas de los líquidos iónicos (alta estabilidad térmica y química, etc.). En la fase líquido iónico se adicionaba el agente extractante adecuado dependiendo del ion metálico a extraer: éteres corona, Cyanex 923, ditizona y otros ligandos orgánicos. Así, por ejemplo, se reemplazaron disolventes orgánicos como cloroformo, n-dodecano o 1-octanol por líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y aniones hexafluorofosfato, tetrafluoroborato y bis(trifluorometilsulfonyl)imida, en la extracción de  $\text{Ag}^+$  utilizando piridincalix-4-areno como agente de extracción [125], en la extracción de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  con CMPO (óxido de octil(fenil) N,N-diisobutilcarbamilmetilfosfina) [126], en la extracción de  $\text{Hg}^{2+}$  con (1-(2-piridilazo)-2-naftol) y TAN (1-(2-tiazolilazo)-2-naftol) [127] y en la extracción de metales alcalinos y  $\text{Sr}^{2+}$  con éteres corona 18C6 y DCH18C6 [128]. En todos estos casos, el empleo de líquidos iónicos mejoró notablemente la eficiencia de la extracción de los iones metálicos de interés.

Los últimos avances en la aplicación de líquidos iónicos en procesos de separación de metales se dirigen al empleo de estos nuevos disolventes en ausencia de agentes quelantes. En esta línea se encuentra el trabajo de [129], que consiguieron la completa extracción de iones  $\text{Hg}^{2+}$  con líquidos iónicos basados en hexafluorofosfatos de 1-alkil-3-metilimidazolio en ausencia de agentes de extracción. Más recientemente De los Ríos y cols. [87] estudiaron la extracción de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de disoluciones hidrocloradas mediante el uso de diferentes líquidos iónicos. Estos autores obtuvieron la separación casi completa (> 94%) de los tres iones

metálicos usando el líquido iónico  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ , además de la separación de más del 90% de los dos primeros utilizando el líquido iónico  $[C_8C_1Im][BF_4]$ .

- **Membranas líquidas soportadas**

El uso de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como fase líquida en membranas líquidas soportadas es particularmente interesante debido a que posibilita la obtención de membranas más estables gracias a su carácter no volátil. Adicionalmente permite minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y del anión constituyentes del líquido iónico y reducir el desplazamiento del líquido iónico de los poros bajo presión gracias a la alta fuerza capilar asociada a su elevada viscosidad [130].

## **3.2. Tecnología de membranas**

Con los años, el uso de membranas ha ido ganando importancia en la tecnología química, usándose en un amplio rango de aplicaciones. Esto se debe principalmente a su capacidad para controlar la permeación de especies químicas a su través. Concretamente, la palabra membrana se refiere a un sistema con una relación superficie/espesor muy elevada que separa dos fases macroscópicas, sobre las que ejerce un control selectivo de la transferencia de materia y energía entre ellas.

El estudio de los fenómenos de transporte a través de membranas tiene como finalidad el diseño, desarrollo y optimización de sus aplicaciones en procesos industriales, de separación o purificación, entre otras.

### **3.2.1. Clasificación de las membranas**

Por lo general, los parámetros a considerar en la elección de una membrana para un proceso industrial son numerosos y van desde su resistencia y espesor hasta su porosidad, sin olvidar su coste. La gama de variables en cuanto a tamaño o densidad de poros puede ser muy amplia y según la aplicación, la selectividad en la separación de sustancias puede depender del tamaño de poro (membrana porosa), de las diferencias de solubilidad (membrana densa), o de

las interacciones químicas o electrostáticas entre solutos y membrana (membrana de intercambio iónico). También varían en cuanto a textura (densa o porosa) y origen (natural y artificial), pudiendo encontrar membranas orgánicas, inorgánicas, mixtas, neutras, intercambiadoras de iones, homogéneas (en estructura y/o composición), etc. En la Figura 3.6 se recogen algunos ejemplos de los tipos de membranas.

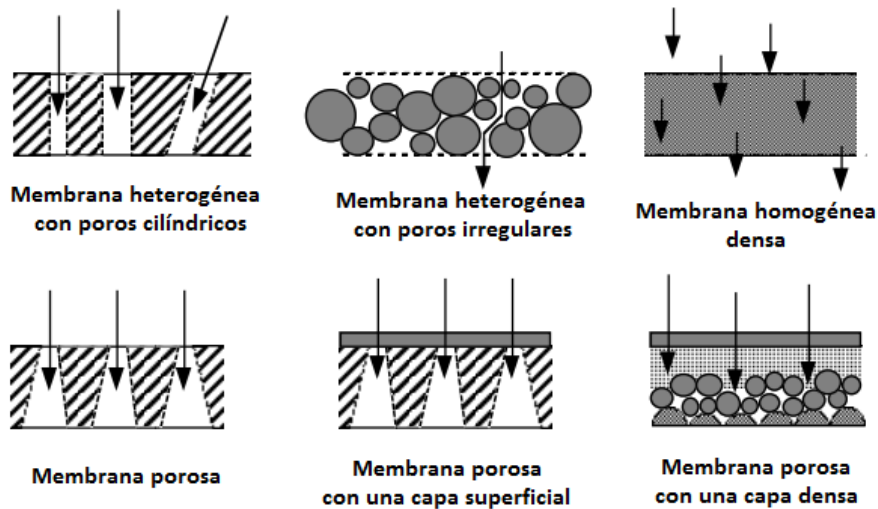


Figura 3.6. Ejemplos de membranas.

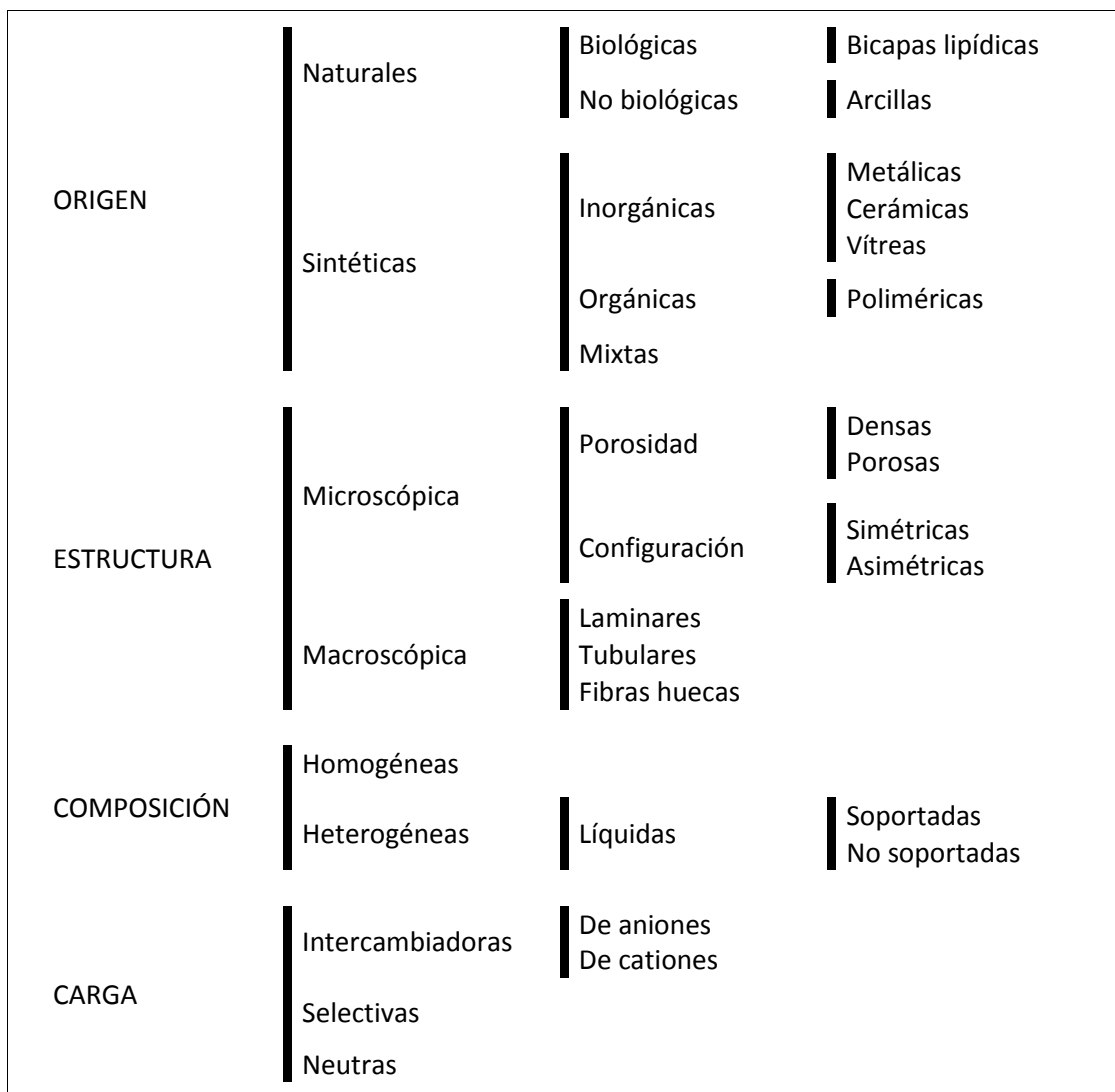
Las membranas sintéticas se pueden clasificar en distintos tipos atendiendo a:

- Su **espesor**: siendo *gruesas*, con espesor macroscópico, o *delgadas*, de espesores comparables a dimensiones moleculares, como por ejemplo las bicapas lipídicas artificiales para el estudio de membranas biológicas.
- Su **estructura**: siendo *densas* o *porosas*. En concreto, las membranas porosas consisten en una matriz sólida con orificios definidos o poros, y constituyen la forma más simple de membrana en cuanto a propiedades de transporte y modo de separación. Por otro lado, las membranas densas obligan al permeante a pasar a través de la materia dando lugar a una separación a nivel molecular entre las especies disueltas. También se las conoce como *membranas semipermeables* o *permeoselectivas*, y se emplean para separar mezclas de gases o líquidos y en procesos de desalinización por ósmosis inversa.

Además, desde el punto de vista estructural, se pueden clasificar en *simétricas*, que exhiben las mismas propiedades físico-químicas en cualquier parte de ellas, o *asimétricas*. La ventaja de estas últimas sobre las simétricas es que retienen las partículas sobre la superficie, sin que penetren en su estructura interna, facilitando su retirada posterior de la membrana.

- El **tamaño de poro**: de *poro ancho* (diámetro de poro entre 10 nm y 50  $\mu\text{m}$ ) y de *poro fino* (diámetro de poro entre 1 y 10 nm). Algunas de estas membranas poseen poros cilíndricos casi perfectos y paralelos entre sí, y se obtienen a partir de una capa polimérica, de espesor entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , que se somete a la acción de un haz excitado de partículas, que dejan a su paso una traza sensibilizada, la cual se convierte posteriormente en poro en un baño ácido.
- Su **composición**, por la cual se dividen en *homogéneas* y *heterogéneas*. Se consideran homogéneas cuando toda la membrana participa en el proceso de permeación de una sustancia; y se califican como heterogéneas, cuando el componente activo que propicia el proceso de transporte está anclado sobre un soporte adecuado para membranas sólidas, disuelto en una fase líquida o estar embebido en una matriz polimérica. Estos dos últimos casos corresponden a las llamadas *membranas líquidas* (de capa o emulsionadas en el primer caso, y soportadas en el segundo). A veces las capas líquidas desprovistas de portadores específicos pueden actuar como películas homogéneas que permean exclusivamente por efectos de solubilidad, pudiéndose emplear para separar especies químicas de tamaño similar, siempre y cuando su solubilidad en la película difiera significativamente.
- La **carga** de la membrana, por la cual distinguimos entre membranas *intercambiadoras* o *selectivas*. Así, aquellas que poseen carga positiva actúan como intercambiadoras de aniones, pues contienen grupos catiónicos fijos en su matriz, que ligan a los aniones de los fluidos en contacto con ella; por el contrario, si los grupos cargados fijos en la membrana son de tipo aniónico, la membrana actúa como intercambiadora de cationes. Así pues, los procesos de separación con este tipo de membranas, se basan en la exclusión de los iones cuya carga es del mismo signo que la carga de la membrana.  
Las membranas *selectivas* están constituidas por una matriz polimérica, a la que se han unido de forma covalente grupos ionizables, los cuales deben estar suficientemente disociados para crear una carga eléctrica neta sobre la matriz. Poseen espesores típicos entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ .
- Los materiales empleados en la **constitución** de las membranas: *orgánicos*, *inorgánicos* o *una mezcla de ambos*.

En la Figura 3.7 se muestra un esquema de la clasificación de las membranas según estos criterios.



**Figura 3.7.** Clasificación de las membranas según su origen, estructura, composición y carga.

### 3.2.2. Membranas líquidas

Llamamos “membrana líquida” a una película líquida que separa dos fases macroscópicas, sobre las que ejerce un control selectivo de la transferencia de materia y energía entre ellas.

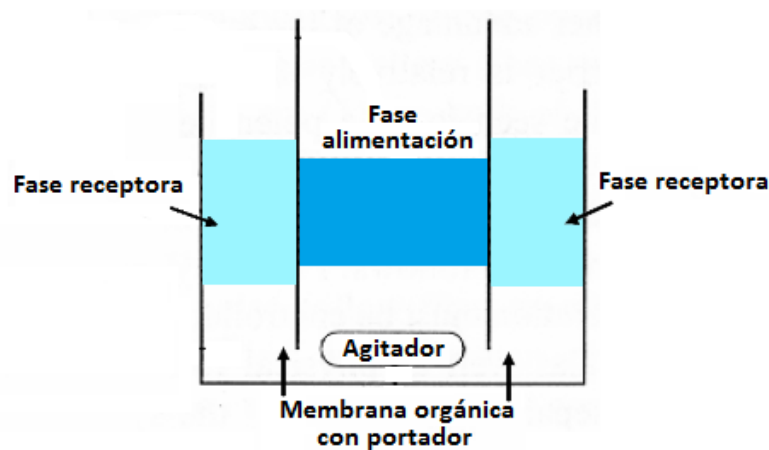
Los procesos de separación usando membranas líquidas pueden asemejarse a las técnicas de extracción y recuperación con disolventes convencionales, con la particularidad de que en este caso se usa una delgada película líquida para transportar el soluto desde la fase de alimentación a la fase de los productos. La separación, por su parte, ocurre debido a diferencias, no sólo de difusividad, sino también de solubilidad en la película líquida. Además, el valor del coeficiente de difusión en líquidos es, al menos, tres o cuatro órdenes de magnitud mayor que los obtenidos con membranas inorgánicas o poliméricas [131, 132].

Otro de los beneficios de utilizar una membrana líquida es el hecho de que pueden llegar a ser altamente selectivas, gracias al uso de portadores que tengan alta afinidad por uno de los solutos de la fase inicial de alimentación.

Existen tres tipos genéricos de membranas líquidas que se verán a continuación: membranas de volumen líquido, membranas líquidas emulsionadas y membranas líquidas soportadas.

### 3.2.2.1. Membranas de volumen líquido

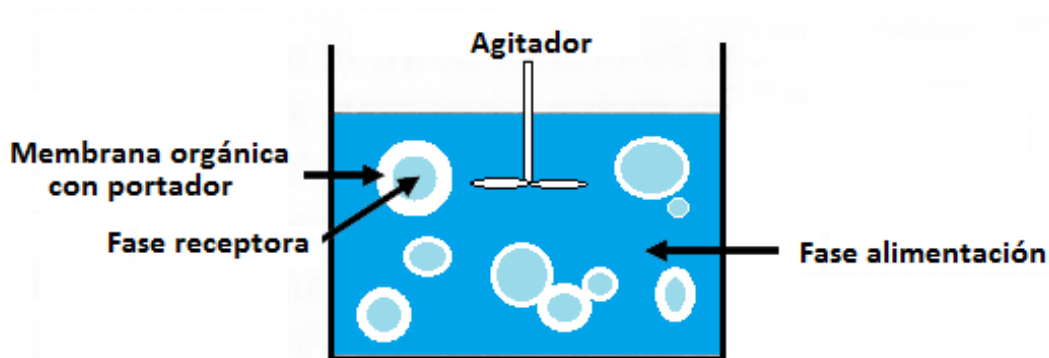
Consisten en una célula de tubo en U en cuya parte baja se vierte algún tipo de portador disuelto en una fase orgánica. En los brazos del tubo en U se depositan dos fases acuosas, flotando sobre la membrana orgánica, y se agita ligeramente la fase orgánica. Este tipo de sistema ha sido utilizado para el transporte de especies aniónicas y neutras. En la Figura 3.8 se muestra un esquema de este tipo de membrana.



**Figura 3.8.** Esquema de una membrana de volumen líquido.

### 3.2.2.2. Membranas líquidas emulsionadas

Las membranas líquidas emulsionadas (ELMs, emulsion liquid membranes) se forman dispersando un líquido en la disolución o fase alimentación, de manera que se generan minúsculas gotas discontinuas de una emulsión, de forma que los solutos son transportados hacia el interior de dichas gotículas, a la fase receptora (Figura 3.9).



**Figura 3.9.** Esquema de una membrana líquida emulsionada.

Este sistema consta de una membrana de espesor muy delgado y gran área superficial por unidad de volumen de la fase de alimentación, lo cual permite una elevada velocidad de transporte a través de la misma [133]. El problema es la necesidad de formar la emulsión antes de llevar a cabo el proceso de transporte. Estas membranas emulsionadas deben ser, por un lado, lo suficientemente estables para reducir las pérdidas al mínimo, y por otro, no serlo en exceso, de modo que se pueda romper la emulsión después del proceso de separación, permitiendo así la recuperación de las especies transportadas y la reutilización de la fase receptora. Por lo tanto, el proceso consta de varias unidades de operación y, tecnológicamente, no llega a ser muy atractivo.

### 3.2.2.3. Membranas líquidas inmobilizadas o soportadas

Reciben el nombre de membranas líquidas inmobilizadas (ILMs, immobilized liquid membranes) o membranas líquidas soportadas (SLMs, supported liquid membranes).

El principio de operación de las SLMs es relativamente sencillo. Consta de dos fases homogéneas, una de ellas es la fase de alimentación y la otra es la fase receptora, ambas separadas por una tercera fase, que es la membrana. Ésta consiste en un disolvente, que puede contener o no un portador, inmobilizado en un soporte sólido poroso (polimérico o cerámico). Los poros de la delgada membrana sólida se encuentran completamente rellenos de la fase de membrana líquida, de modo que esta impregnación da lugar a una membrana heterogénea sólido/líquido relativamente estable. La fase membrana líquida tiene como propiedad esencial ser inmiscible y prácticamente insoluble en las otras dos fases (alimentación y receptora).

Las características que las hacen atractivas para procesos de separación son:

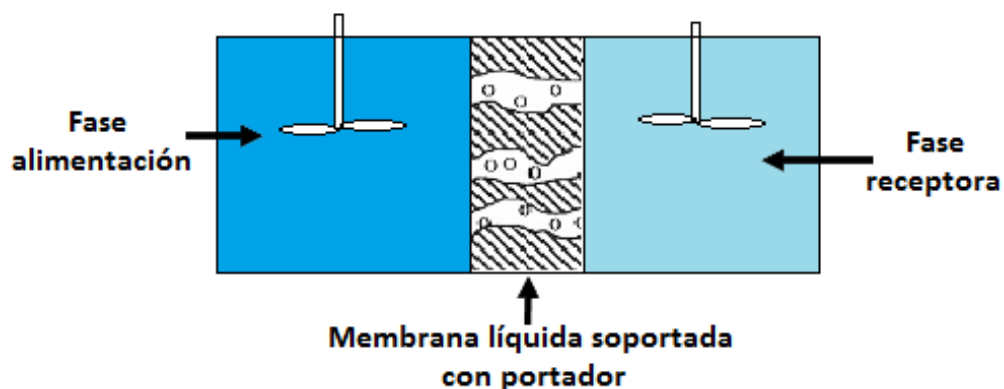
- Mayor rapidez de difusión molecular que la existente a través de membranas sólidas estándares. Con una pequeña cantidad de líquido se pueden obtener grandes áreas interfaciales.
- Pueden diseñarse con una alta selectividad del disolvente embebido hacia un componente en particular.
- No se necesitan procesos multi-etapa, pues las fuerzas impulsoras son máximas.
- El disolvente ocluido puede seleccionarse en un amplio rango de disolventes.

Como contrapartida, cabe destacar la complejidad de fijación del líquido en los poros, así como la dificultad añadida de mantener su estabilidad.

Las configuraciones de este tipo de membranas son las siguientes:

#### 1) Membranas líquidas soportadas

Son las de diseño más simple. Esencialmente consisten en una membrana polimérica porosa, cuyos poros están rellenos con el líquido orgánico (con o sin portador), dispuesta entre la fase de alimentación y la fase receptora, que se encuentran agitadas (Figura 3.10).



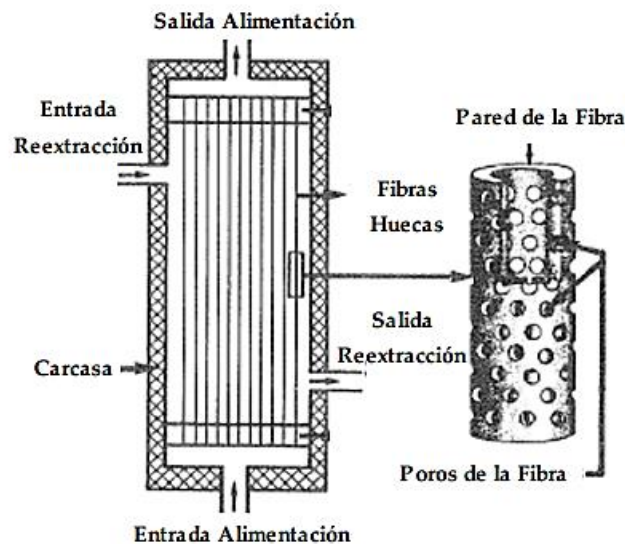
**Figura 3.10.** Esquema de una membrana líquida soportada.

#### 2) Membranas líquidas soportadas en módulo de fibras huecas

Constan de una carcasa externa, hecha de un material no poroso, a través de la cual no hay transporte. En el interior hay multitud de fibras delgadas recorriendo la longitud de la carcasa. La fase de alimentación es transportada por el interior de las fibras, cuyos poros se han rellenado inicialmente con la fase que contiene el portador. La fase receptora se hace circular por el exterior de las fibras huecas, produciéndose el transporte de ciertos



compuestos desde la fase de alimentación a la fase receptora a través de los poros de dichas fibras huecas. La fase receptora es forzada a salir por los laterales de la carcasa mientras que la alimentación sale por el otro extremo de la misma.



**Figura 3.11.** Esquema de una membrana líquida soportada en un módulo de fibras huecas [134].

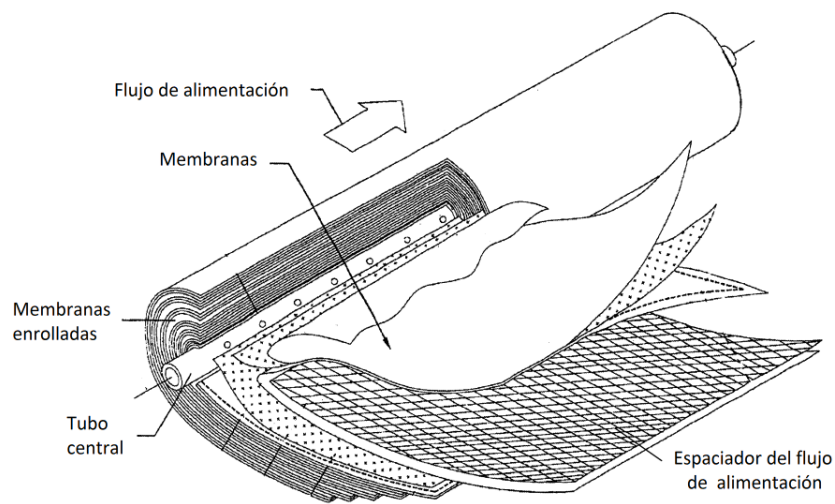
Entre los beneficios de usar este sistema cabe mencionar que el área superficial y el grosor de la membrana proporcionan un transporte rápido, así como la mayor facilidad a la hora de recuperar ambas fases, en comparación con el sistema en emulsión. Por otra parte, también presenta algunos problemas, tales como la necesidad de limpiar las fibras entre usos, y su elevado coste.

### 3) Membranas líquidas soportadas en dos módulos de fibras huecas.

En un esfuerzo para eliminar los problemas debidos a la baja estabilidad de la fase orgánica en los poros de las fibras, se diseñó otro tipo de sistemas, en los que la fase de alimentación se transporta a través de un canal de fibras huecas y la fase receptora a través de otro, con una fase de membrana agitada en contacto con ambas, permaneciendo constante el disolvente orgánico contenido en los intersticios de ambos juegos de fibras huecas microporosas.

## 4) Otros

Hay otros muchos tipos de membranas, pero el más empleado es el de membrana de módulo en espiral. Básicamente se trata de una membrana plana tipo sándwich enrollada en un tubo perforado, a través del cual la corriente de efluente sale de la membrana. Este sándwich consta de varias capas de membrana, un canal de alimentación y un canal permeable que fuerza a todos los compuestos separados hacia el tubo central perforado (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Módulo de membrana enrollada en espiral con separador de alimentación [135].

Cuando la SLM no es estable y el líquido orgánico no permanece en los poros, una posible alternativa es colocar la fase de membrana líquida entre dos soportes sólidos porosos. En ese caso, se emplean celdas con tres compartimentos, donde dos soportes porosos de la misma o distinta naturaleza separan la fase orgánica de las fases acuosas. Además, en este caso, la solución que contiene el portador puede ser agitada con objeto de reducir la resistencia a la transferencia de materia. Los soportes típicos usados suelen ser no sólo finas láminas, sino también fibras huecas, fabricados con polímeros capaces de ser mojados por la membrana líquida, y dando lugar a las configuraciones típicas de las SLMs que se han descrito.

- **Aplicaciones de las membranas líquidas soportadas**

En cuanto a las aplicaciones de las membranas líquidas soportadas, el primer uso comercial de las mismas fue la extracción de cromo de aguas residuales, bajo la marca SliM, llevada a cabo por la empresa Commodore Separation Technologies, Inc. [136].

Recientemente estas membranas se han aplicado con éxito a una gran diversidad de procesos de separación, incluidas las bioseparaciones [137, 138]. Así, Tbeur y cols. [139] llevaron a cabo el transporte selectivo de cuatro tipos de alditoles, como son eritritol, treitol, ribitol y xilitol, a través de una membrana líquida soportada basada en una delgada película de politetrafluoroetileno microporoso impregnado con un portador de resorcinareno en  $\text{CCl}_4$ , comprobando que la membrana era excepcionalmente permeable, permitiendo el transporte completo de todos los alditoles en un período de 12-15 horas. Estos autores concluyeron que los resultados obtenidos abren una nueva perspectiva en los procesos con membranas para la separación de mezclas acuosas de carbohidratos.

Otros investigadores como Barboiu y cols. [140] han llevado a cabo el transporte selectivo de ácidos orgánicos de interés biológico, como son el ácido aspártico, succínico y tartárico, a través de membranas de heteropolisiloxano basadas en éteres macrocíclicos inmovilizados sobre soportes de polietersulfona. Estas membranas simulaban el transporte de compuestos orgánicos biológicos en membranas celulares, consiguiendo prometedoros flujos de transporte y selectividades del ácido aspártico desde la mezcla de los tres ácidos anteriormente mencionados. Las interacciones de carga entre el grupo carboxilato de los ácidos orgánicos y los grupos amonio poliméricos, actuando en conjunción con la capacidad complejante de los éteres macrocíclicos, eran las responsables del incremento de la selectividad en el transporte del ácido aspártico a través de la membrana.

Otros autores han estudiado el transporte selectivo del ion plata a través de membranas líquidas soportadas basadas en aza-tioéteres corona que contienen subunidades de 1,10-fenantrolina. Para ello utilizaban una membrana delgada y microporosa de polipropileno, como soporte, impregnada de aza-tioéter corona disuelto en nitrofenil octil éter, como fase líquida soportada, para llevar a cabo el transporte del ion plata. La separación ocurría, casi cuantitativamente, después de tres horas de experimentación, en presencia de tiosulfato como ion metálico aceptor en la fase receptora [141].

Happel y cols. [142] llevaron a cabo la separación de estroncio e itrio (Sr/Y) a través de membranas líquidas soportadas. El objetivo del estudio era preparar un generador de Y-90,

fácil de mantener y de bajo coste, para producir disoluciones de Y-90 de pureza suficiente para su aplicación en terapia radionuclear. Estos autores consiguieron la separación de Y-90 de Sr-90 mediante el transporte selectivo a través de microfiltros de conductos nucleares, preparados con láminas de poliimida, utilizándolos como membranas líquidas soportadas tras impregnarlos con una mezcla 1:1 de bis-(2-etilhexil)fosfato y fosfato de tributilo.

Otra aplicación de las membranas líquidas soportadas es la separación de intermedios quirales [143]. Esta separación es muy importante en muchos campos y, hoy en día, está adquiriendo mucha importancia en el campo de la Industria Farmacéutica.

Venkateswaran y Palanivelu [144] estudiaron la recuperación de fenoles de disoluciones acuosas usando membranas líquidas soportadas basadas en aceites vegetales. Por otra parte, Matsumoto y cols. [145] realizaron la separación selectiva de hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno y p-xileno, utilizando líquidos iónicos como fase soportada, obteniendo unos resultados satisfactorios.

### **3.2.3. Membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos**

A pesar de las numerosas aplicaciones que se han desarrollado con membranas líquidas soportadas, el uso industrial de éstas es todavía limitado, principalmente debido a aspectos relacionados con la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo [146, 147]. Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos convencionales se acaban deteriorando debido a la evaporación del líquido, la disolución en las fases en contacto, y el desplazamiento de éste de la estructura porosa bajo gradientes de presión reducidos (<10 kPa).

El uso de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como fase líquida en SLMs es particularmente interesante debido a que hace posible la obtención de SLMs más estables gracias a su carácter no volátil, a la posibilidad de minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y del anión constituyentes del líquido iónico [148 - 152] y a la alta fuerza capilar asociada a su alta viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del líquido iónico de los poros bajo presión. Todo ello hace posible obtener membranas líquidas soportadas muy estables, sin pérdida observable de líquido iónico a la atmósfera o a las fases en contacto. Otras propiedades interesantes de los líquidos iónicos para ser utilizados en membranas líquidas soportadas son su elevada estabilidad térmica [3], su alta conductividad iónica [3] y su nula inflamabilidad. Además, son capaces de disolver una

amplia variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos [151, 152] a la vez que son immiscibles con numerosos compuestos orgánicos [4] e incluso con agua.

Esa estabilidad e integridad de las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs) ha sido comprobada por investigadores como R. Fortunato y cols. [153-155], quienes han caracterizado, mediante espectroscopia de rayos X e impedancia eléctrica, membranas de polivinilideno (PVDF) basadas en  $[C_4C_1Im][PF_6]$ ,  $[C_8C_1Im][PF_6]$ ,  $[C_{10}C_1Im][BF_4]$  en contacto prolongado con dos fases acuosas, demostrando que durante el período inicial de utilización escapa el ligero exceso de líquido iónico presente en la superficie de la membrana, pero sin tener lugar el desplazamiento del líquido iónico contenido en los poros.

Recientemente este tipo de membranas han sido aplicadas con éxito en diversos procesos de separación [156 - 158]. En este sentido, de los Ríos y cols. [159] utilizaron SILMs de Nylon basadas en el líquido iónico  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  en el estudio de procesos de pertracción para la extracción selectiva de  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ . Analizaron la influencia de la composición de la fase receptora en la extracción de dichos iones metálicos, de forma que la modificación de la composición de la fase receptora, en su caso agua destilada,  $Na_2CO_3$  y  $NH_3$ , permitió la separación selectiva de los iones metálicos.

Branco y cols. [160] llevaron a cabo el estudio del transporte selectivo de especies orgánicas a través de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos, concretamente en  $[C_4C_1Im][PF_6]$ . Estos autores comprobaron que para conseguir altos porcentajes de transporte, el soluto no sólo tiene que interactuar con el líquido iónico, sino también difundir rápidamente hacia la fase receptora o de otra manera podría acumularse en la fase de líquido iónico. Los resultados a los que llegaron ponían de manifiesto que los compuestos de mayor peso molecular eran los que se transportaban con mayor rapidez, pudiendo esto ser explicado por las interacciones que cada uno de estos solutos establecía con el líquido iónico en la fase de membrana. En segundo lugar, pudieron comprobar que el tamaño de la cadena alquílica tenía un efecto más fuerte sobre el transporte que la presencia de grupos hidroxilo. También pusieron de manifiesto que la naturaleza del soporte de membrana afectaba enormemente al fenómeno de transporte.

Otra utilidad es la separación de gases usando membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos con el anión hexafluorofosfato  $PF_6^-$  [161]. Los líquidos iónicos higroscópicos permiten eliminar eficientemente el vapor de agua de mezclas gaseosas [41]. Además se ha comprobado que la solubilidad del  $CO_2$  en este tipo de medios es notablemente elevada [41, 162].

Así por ejemplo, a 40°C, y únicamente 50 bares de presión, la solubilidad del CO<sub>2</sub> en [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] está en torno a 0.5 en fracción molar. Además, la solubilidad de un gas en un líquido iónico puede ser modulada eligiendo el catión, el anión y los sustituyentes del líquido iónico. De ese modo, y en base a las diferencias de solubilidad de diversos gases y vapores, se considera que los líquidos iónicos tienen un alto potencial para ser empleados en separaciones de gases [163]. Los líquidos iónicos también son capaces de absorber grandes cantidades de gases a baja temperatura, para ser luego regenerados a alta temperatura o baja presión.

Este tipo de membranas también son utilizadas en la construcción de electrodos selectivos de iones (Ion-Selective Electrodes, ISEs) [164]. Las membranas constituyentes de estos electrodos se construían impregnando un disco o diafragma poroso con una disolución de los materiales electroactivos en un disolvente inmiscible con el agua, teniendo el inconveniente de su exudación hacia la disolución acuosa de la muestra, lo que hacía necesario su continuo relleno. Esto se vio resuelto mediante la incorporación de los materiales electroactivos en membranas poliméricas plastificadas.

Durante muchos años se prestó poca atención a la estructura física y química de estas membranas, con la excepción de un estudio de Fiedler y Ruzicka [165], que mostraba que los electrodos selectivos correspondientes sólo funcionaban correctamente a temperaturas por encima de una temperatura característica de transición, T<sub>g</sub>, similar al punto de fusión de los sólidos. Esto indica que el PVC plastificado ha de encontrarse en un estado similar al de un líquido, en el que las moléculas de plastificante y las cadenas de PVC forman una verdadera disolución en la que se encuentran disueltos el o los materiales electroactivos. Además, puesto que la membrana posee una única T<sub>g</sub>, se trata de un sistema de una sola fase.

A pesar del estudio mencionado de Fiedler y Ruzicka, la mayoría de los investigadores parecen haber considerado al PVC como un soporte inerte y al plastificante como un líquido libre. Así, el PVC plastificado ha sido considerado como una matriz inerte suficientemente pura, cuyo único papel es el de ser un disolvente inmovilizado insoluble en agua. Si bien estas consideraciones no eran del todo correctas, aunque pueden construirse electrodos selectivos sin el polímero, los mecanismos de funcionamiento pueden presentar algunas diferencias. Ciertas observaciones experimentales se explican en base a la estructura física y a la contaminación química del PVC plastificado [166]. Es por ello que cualquier pequeño cambio en la formación de la membrana en los parámetros de formación de una membrana puede

modificar su estructura y, consecuentemente, producir efectos drásticos en los procesos en los que ésta interviene.

En resumen, la gran variedad existente tanto de soportes de membrana como de ILS permite el estudio y posterior diseño de sistemas de membrana altamente selectivos para las diferentes aplicaciones en electrodos selectivos y procesos de separación de mezclas específicas de compuestos.

### **3.2.4. Técnicas de caracterización de membranas**

El amplio rango de procesos de separación que cubren las membranas se debe a la gran cantidad de “membranas diferentes” que hay, debido a las diversas posibilidades de estructura y constitución, responsables de su distinto comportamiento funcional. Por ello es necesario caracterizar las membranas de forma que se puedan ajustar a cada uno de los procesos buscando la mejor optimización.

De acuerdo con lo dicho, podemos definir el término “caracterización de una membrana”, como el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas.

Lo que se persigue en la caracterización de una membrana es la predicción de sus prestaciones frente a un proceso dado. Cabría pensar que con una caracterización morfológico-estructural adecuada se podría anticipar con total exactitud el comportamiento y rendimiento de la membrana dentro de un proceso de separación determinado; sin embargo, la realidad es más compleja debido a que no siempre se conoce con exactitud el mecanismo que lleva a ese tipo de comportamiento y por otra parte hay muchos factores presentes en el proceso que no siempre es posible evaluar.

Por ello es necesario conocer el mayor número posible de parámetros de la membrana, sobre todo aquellos relacionados con su funcionamiento en condiciones experimentales similares a las que se prevean en la aplicación de la misma. De acuerdo con esto, los parámetros de caracterización normalmente se dividen en dos grandes grupos: parámetros funcionales y parámetros estructurales.

Una de las técnicas más completas para la caracterización estructural de este tipo de membranas y utilizada en la presente tesis doctoral es la microscopía electrónica de barrido

con análisis por energía dispersiva de rayos X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray, SEM-EDX).

#### **3.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)**

Cuando se hace llegar a una muestra un haz de electrones procedentes de la emisión de un filamento metálico acelerados por una diferencia de potencial, y focalizados por un sistema de lentes electromagnéticas, estos electrones interactúan con la muestra (unos son absorbidos y otros sufren interacciones elásticas e inelásticas), y como consecuencia, parte de la energía se emplea en excitar dicha muestra con la consiguiente emisión de energía radiante [167, 168].

La detección de los electrones secundarios permite el estudio de la morfología de la muestra, mientras que la detección de la radiación de rayos X producida permite el análisis elemental de la misma. Así mediante la combinación de la microscopía a electrónica de barrido (SEM) y el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) se puede:

- Llevar a cabo la observación morfológica de la superficie de la muestra
- Hacer el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en dicha muestra

#### **3.2.4.2. Estudio de la morfología**

Los electrones secundarios se originan a partir de los electrones primarios (haz incidente) después de haber sufrido abundante “scattering” inelástico. Consecuentemente poseen una baja energía cinética (aproximadamente 50 eV), y proceden de los estratos más externos de la muestra. Su emisión depende principalmente de la topografía de dicha muestra, y por lo tanto, la imagen obtenida con ellos contiene casi exclusivamente información morfológica.

En estas circunstancias, el haz de electrones incidente es desviado por dos lentes, barriendo un área en sincronismo con el barrido de un osciloscopio. Los electrones detectados son convertidos en una corriente eléctrica  $q$  que se utiliza para modular la rejilla del osciloscopio. Las características de la imagen obtenida son muy parecidas a las de la visión normal, de modo que poseen una fácil interpretación. Comparada con otro tipo de microscopía, la microscopía electrónica de barrido ofrece las ventajas de una gran profundidad de foco, gran resolución (intermedia entre la microscopía óptica y la microscopía electrónica de transmisión), facilidad



en la preparación de las muestras y posibilidad de procesar la señal antes de formar la imagen, o bien digitalizarla y archivarla para un proceso posterior. Las posibilidades de poder barrer un área, línea o punto, constituyen una gran ventaja, especialmente para el análisis química, trazado de perfiles, etc.

### **3.2.4.3. Análisis elemental**

Durante el bombardeo de la muestra, parte de la energía de los electrones incidentes se puede invertir en producir transiciones electrónicas de los niveles atómicos más profundos (capas K, L o M) a niveles más externos. Posteriormente se producirá la des-excitación de dichos electrones con la emisión de radiación electromagnética (rayos X) con la frecuencia característica de los átomos involucrados.

La radiación puede ser convenientemente detectada en un “detector semiconductor” constituido por un semiconductor de silicio tratado con impurezas de litio. Los fotones X invierten su energía en llevar electrones a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. El número de pares de electrones-hueco será tanto mayor cuanto mayor sea la energía del fotón X detectado. En el proceso de detección dichos pares de electrones-huecos se convierten en un pulso de potencial, de altura proporcional a la energía del fotón X que produjo. Un procesador de pulsos se encarga de procesar cada pulso, archivándolo en el correspondiente canal de energía asignado.

El espectro de rayos X obtenido se compone de un continuo y una serie de picos de energía característica de los átomos presentes en la muestra. La parte del espectro continuo se produce por la radiación emitida cuando los electrones son desviados de su trayectoria por la presencia de los núcleos atómicos cargados (*bremstrahlung* o radiación de frenado). Solamente los picos de energía característica son utilizados en los métodos convencionales de análisis cualitativos y cuantitativos.

### **3.2.4.4. Artefactos, alcance del método y límite de detección**

En el espectro pueden aparecer tres tipos de picos que no pertenecen a la muestra:

- 1- Debidos a la presencia de elementos químicos en la cámara del portamuestras.
- 2- Debidos a un mal funcionamiento del procesador de pulsos.

- 3- Picos de escape,  $q$  se originan cuando un fotón X produce la ionización de un átomo de silicio del detector, y el consiguiente fotón X del silicio (1.74 KeV) abandona el detector sin ser absorbido. En este caso, el fotón X original de energía  $E$  se detecta a una energía de  $-1.74$  KeV, y por lo tanto es necesaria la corrección de picos de escape como primer paso del método de análisis.

Todos estos problemas son bien conocidos y eliminar estos factores no representa en la práctica ninguna dificultad.

En lo que respecta al alcance del método, la técnica se encuentra limitada por ciertas condiciones instrumentales, sobre todo en lo que respecta al detector, de manera que con la mayor parte de los equipos no pueden determinarse elementos de número atómico menor de diez.

El límite de detección viene influenciado por un gran número de factores, pero a nivel estimativo puede establecerse que la cantidad mínima de elemento  $q$  puede determinarse debe estar en una concentración de al menos 0.5%.

#### **3.2.4.5. Distribución de los elementos en la muestra**

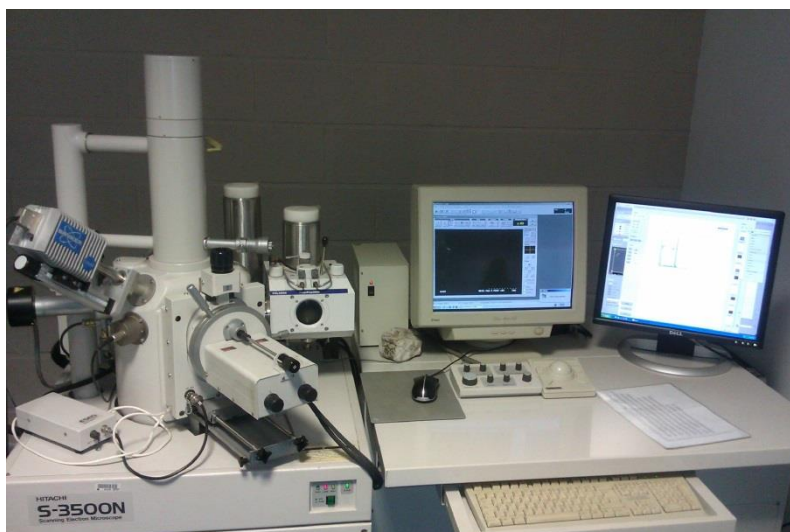
Una de las ventajas del microscopio electrónico de barrido es que la formación de la imagen no es instantánea sino secuencial punto a punto. Esto permite que la señal eléctrica originada en cualquier tipo de detector pueda ser sometida a algún proceso antes de ser utilizada en la formación de la imagen.

Mediante el procesador se pueden seleccionar para formar imagen los pulsos con energía dentro de una banda determinada por pertenecer a un elemento cuya distribución interesa conocer. Al barrer un área o una línea obtenemos la distribución de dicho elemento en el área o línea mediante "mapping" o "line profile" respectivamente.

De esta manera podemos obtener la aparente homogeneidad o heterogeneidad de la muestra con respecto a unos elementos de terminados y posteriormente determinar la composición química presente mediante análisis locales. Si paralelamente tenemos la imagen obtenida mediante electrones secundarios, los efectos químicos pueden ser asociados a

determinados rasgos morfológicos, con lo que se puede entender mejor el mecanismo del proceso que ha tenido lugar.

La caracterización de las membranas utilizadas en el presente trabajo se ha efectuado con la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada a un analizador de energía dispersiva de rayos X. Como ya se ha explicado, esta técnica permite una caracterización morfológica y química completa de gran precisión sin exigir una preparación previa de la muestra, y además necesita cantidades ínfimas de la misma, por lo que ha resultado de extraordinaria utilidad para los propósitos de la presente investigación. En la Figura 3.13 se muestra el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N con detector BRUKER AXS para el análisis por energía de rayos X ubicado en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, Campus de la Muralla, Universidad Politécnica de Cartagena.



**Figura 3.13.** Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N con detector BRUKER AXS para el análisis por energía de rayos X.

### **3.3. Electroodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos**

Hay una relación fundamental entre la separación de iones mediante membranas y la respuesta potenciométrica de los electrodos selectivos de iones basados en estas membranas hacia los correspondientes iones: cuanto más selectivo sea el proceso de intercambio iónico a través de la interfase muestra/membrana para un ion en particular, más selectiva será la respuesta potenciométrica del electrodo hacia ese ion.

Un electrodo selectivo de iones se define como un sensor electroquímico, basado en películas finas o membranas selectivas como material sensible, que se asemeja a media célula electroquímica, necesitando un electrodo de referencia (RE) para completar la célula. La diferencia de potencial entre los dos electrodos, el electrodo selectivo y el de referencia, inmersos en una disolución determinada, es linealmente dependiente del logaritmo de la actividad de los iones en la disolución [169].

Hasta ahora se han publicado cerca de 25000 artículos sobre electrodos selectivos de iones, no sólo en química analítica sino también en otros campos como química, ingeniería, medicina, farmacia, bioquímica, ciencias alimentarias y tecnología.

El primer electrodo selectivo de iones fue publicado en 1906, cuando el cristal sensible al pH fue descubierto por Max Cremer [170] dando lugar a la producción de los primeros electrodos cristalinos de pH comerciales en los años 30 [171]. La introducción de estos compuestos cristalinos como material sensible a principios de los 60 aumentó considerablemente el número de electrodos selectivos de iones. Más tarde, el número limitado de iones de interés medibles mediante electrodos selectivos basados en cristal y materiales cristalinos dio lugar al desarrollo de ISEs basados en ionóforos. El primer electrodo de este tipo fue publicado por Simon y Stefanac [172], quienes doparon con antibióticos una película fina de disolventes orgánicos inmiscibles en agua. Esto provocó el desarrollo de nuevos ionóforos sintéticos para su uso en electrodos selectivos de iones [173]. Así, aunque aún no se conocían como tales, los líquidos iónicos se utilizaron por primera vez en 1972 por James y cols. [174] como parte de un electrodo selectivo de alambre recubierto que consistía en una membrana líquida basada en complejos de asociación aniónica con un ion de amonio cuaternario, el Aliquat 336. El conocimiento acerca de los líquidos iónicos era todavía escaso y se les concedía poca importancia. Sin embargo, el rápido crecimiento de la investigación sobre ISEs reveló la necesidad de estandarizar la nomenclatura relacionada con ellos, trabajo que fue llevado a cabo por la IUPAC en 1976 [175], actualizado más tarde [169] y complementado con informes técnicos [176-178].

Coll y cols. [179] publicaron el primer artículo sobre el uso de los líquidos iónicos modernos en la construcción de electrodos selectivos de iones. Estos autores usaron el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$  para mejorar la respuesta potenciométrica de una membrana polimérica plastificada que contenía un ionóforo adecuado para sulfato, y explicaron su comportamiento mediante el aumento de la constante dieléctrica de la membrana debido a la presencia del líquido iónico.

Desde hace años, los RTILs han mostrado muy buenas características para la construcción de capas sensibles a iones en electrodos selectivos de iones, no sólo por sus bien conocidas propiedades de intercambio iónico, sino también por su capacidad para mejorar la selectividad de sensores iónicos como resultado de sus elevadas constantes dieléctricas. Esto queda reflejado en el creciente número de líquidos iónicos que se usan en estos electrodos hoy en día. Como ejemplo, el Anexo I muestra el listado de líquidos iónicos citados en esta Tesis, y el Anexo II muestra el amplio número de cationes y aniones que componen dichos líquidos iónicos.

### **3.3.1. Electrodos selectivos de iones con membranas basadas en líquidos iónicos que actúan como plastificante e intercambiador de iones**

Shvedene y cols. [180] propusieron el uso de membranas para electrodos selectivos de iones compuestas únicamente por un líquido iónico y un polímero. Estos autores razonaron que las bien conocidas propiedades de intercambio de iones [181, 182] y de plastificación de polímeros que tienen los líquidos iónicos [183-185] les convierten en compuestos idóneos para su uso como intercambiadores iónicos y plastificantes en membranas de electrodos selectivos de iones. Encontraron que los líquidos iónicos basados en el catión imidazolio eran capaces de plastificar poli(metilmetacrilato) (PMMA) pero no poli(cloruro de vinilo) (PVC), mientras que los líquidos iónicos basados en fosfonio plastificaban ambos polímeros, PMMA y PVC. Estos autores estudiaron la respuesta de potencial de varias membranas IL-polímero hacia iones hidrofóbicos. Así, Las membranas compuestas por  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y PMMA mostraron una respuesta potenciométrica débil hacia cationes hidrofóbicos como el iso-leucina tert-butil éster protonado, para el que se obtuvo una respuesta sub-Nernstiana (18mV/dec) en un estrecho rango de concentración con la mejor composición de membrana. El hecho de que el electrodo perdiera sensibilidad hacia estos iones a los pocos días se atribuyó a la lixiviación del líquido iónico desde la membrana debido a la solubilidad de éste en agua. Obtuvieron una mayor respuesta cuando en la composición de la membrana usaron un líquido iónico menos soluble en agua, el  $[C_4C_1C_1Im][Ntf_2]$ . Con esta nueva estructura la pendiente de calibración obtenida fue casi Nernstiana hacia algunos surfactantes catiónicos como el cetilpiridinio, no obteniendo respuesta hacia surfactantes aniónicos como el dodecilsulfato. Respecto a las membranas construidas con el líquido iónico  $[C_{12}Phe_2C_2P][NTf_2]$ , las membranas con PMMA resultaron ser más insensibles tanto hacia cationes como aniones, mientras que las membranas con PVC respondieron hacia los surfactantes catiónicos, evidenciando que el

polímero usado afecta a la respuesta potenciométrica de la membrana. Después de un precondicionamiento en una disolución apropiada, la membrana mostró sensibilidad hacia varios aniones como el dodecilsulfato. La pendiente de la respuesta del electrodo hacia otros aniones disminuyó en el mismo orden que indica la serie de Hofmeister, como se observa en los electrodos selectivos de aniones convencionales basados en intercambiadores aniónicos. Como es bien sabido, la serie de Hofmeister muestra el siguiente orden para aniones monovalentes:  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$  [186]. Este orden se suele asociar a la lipofilicidad de los aniones, puesto que a mayor afinidad del anión por la membrana mejor es la respuesta del electrodo hacia dicho anión. De este modo, los aniones de mayor hidrofiliicidad localizados al final de la serie, como el sulfato y el fosfato, son más difíciles de medir que los aniones más lipofílicos localizados al inicio de la serie, como el perclorato o el tiocianato.

En cuanto al mecanismo de respuesta potenciométrica, los mismos autores sugirieron que el líquido iónico actuaba como intercambiador iónico. Sus resultados abrieron el camino hacia la construcción de nuevos electrodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos (IL-ISEs) que fue seguido por otros grupos. La composición y principales características de algunos de los ISEs basados en líquidos iónicos que han sido publicados con este tipo de membrana o similares se muestran en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Composición y características de los electrodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos como plastificantes e intercambiadores de iones.

LÍQUIDO IÓNICO	MEMBRANA	ANALITO	CARACTERÍSTICAS DE LA RESPUESTA	REF.
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{Ntf}_2]$	1:1 IL:PVC	Iso-leucina tert-butil ester (en forma protonada) Cetilpiridinio Cetiltrimetilamonio	$S = 56 \text{ mV/dec}$ , $\Delta pC = 3.3 - 5$ , $C_{\min} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ $S = 53 \text{ mV/dec}$ , $\Delta pC = 3.3 - 5.3$ , $C_{\min} = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ $S = 25 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$	[180]
$[\text{C}_{12}\text{Phe}_2\text{C}_2\text{P}][\text{Ntf}_2]$	2:1 IL:PMMA	Dodecilpiridinio Cetilpiridinio Cetiltrimetilamonio Dodecilsulfato* Salicilato* Nitrato*	$S = 48 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $S = 57 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ $S = 59 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ $S = -52 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ $S = -44 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ $S = -23 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	[180]
$[\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$	45% IL 55% PVC	Dicianoaurato	$S = 58 \text{ mV/dec}$ , $C_{\min} = 6.2 \times 10^{-7} \text{ M}$	[187]

LÍQUIDO IÓNICO	MEMBRANA	ANALITO	CARACTERÍSTICAS DE LA RESPUESTA	REF.
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P] [Cl]	20% IL 80% PVC	Sulfato* Cloruro* Salicilato* Perclorato*	S = -30.2 mV/dec, $\log K_{Cl^-,SO_4^{2-}}^{pot} = -1.53$ S = -58.7 mV/dec S = -62.0 mV/dec, $\log K_{Cl^-,Sal^-}^{pot} = 2.57$ S = -61.4 mV/dec, $\log K_{Cl^-,ClO_4^-}^{pot} = 3.79$	[188]
	20%IL 80%PVC	Ibuprofeno	S = -52.4 mV/dec, C <sub>min</sub> = 1.8x10 <sup>-5</sup> M Rango lineal = 2.9x10 <sup>-4</sup> – 1.8x10 <sup>-2</sup> M	[122]
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im] [Cl]	20% IL 80% PVC	Sulfato*	S = -28.9 mV/dec	[188]
		Cloruro*	S = -27.5 mV/dec, $\log K_{SO_4^{2-},Cl^-}^{pot} = 1.88$	
		Salicilato*	S = -33.4 mV/dec, $\log K_{SO_4^{2-},Sal^-}^{pot} = 1.66$	
		Tiocianato*	S = -35.8 mV/dec, $\log K_{SO_4^{2-},SCN^-}^{pot} = 1.86$	
		Perclorato*	S = -40.0 mV/dec, $\log K_{SO_4^{2-},ClO_4^-}^{pot} = 1.91$	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im] [PF <sub>6</sub> ]	1% IL 33% PVC 66% NPOE	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	S = 58.8 mV/dec, C <sub>min</sub> = 1.1x10 <sup>-6</sup> M Rango de respuesta = 1.8x10 <sup>-6</sup> – 1.0x10 <sup>-2</sup> M	[55]
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im] [NTf <sub>2</sub> ]	5% IL 32% PVC 63% NPOE	Bencilamonio	S = 49.5 mV/dec, C <sub>min</sub> = 5.5x10 <sup>-4</sup> M	[189]
		Cetiltrimetilamonio	S = 58.1 mV/dec, C <sub>min</sub> = 3.1x10 <sup>-6</sup> M	
[C <sub>6</sub> Py] [NTf <sub>2</sub> ]	5% IL 32% PVC 63% NPOE	Bencilamonio	S = 30.8 mV/dec, C <sub>min</sub> = 6.8x10 <sup>-4</sup> M	[189]
		Cetiltrimetilamonio	S = 56.2 mV/dec, C <sub>min</sub> = 2.2x10 <sup>-6</sup> M	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr] [FAP]	5% IL 32% PVC 63% NPOE	Bencilamonio	S = 25.8 mV/dec, C <sub>min</sub> = 3.5x10 <sup>-4</sup> M	[189]
		Cetiltrimetilamonio	S = 57.9 mV/dec, C <sub>min</sub> = 1.6x10 <sup>-6</sup> M	
		Tetradeciltrimetilamonio	S = 53.2 mV/dec, C <sub>min</sub> = 2.8x10 <sup>-6</sup> M	
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N] [Sal]	0.5%IL --	Salicilato	S = 57.0 mV/dec, C <sub>min</sub> = 5.2 × 10 <sup>-5</sup> M	[189]
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P] [C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> PO <sub>2</sub> ]	20% IL 80% PVC	Monohidrogenofosfato	$\log K_{ClO_4^-,HPO_4^{2-}}^{pot} < -5.00$	[190]
		Sulfato	$\log K_{ClO_4^-,SO_4^{2-}}^{pot} < -5.00$	
		Cloruro	S = -37.6 mV/dec, $\log K_{ClO_4^-,Cl^-}^{pot} = -3.22$	
		Bromuro	S = -46.9 mV/dec, $\log K_{ClO_4^-,Br^-}^{pot} = -2.13$	
		Nitrato	S = -50.9 mV/dec, $\log K_{ClO_4^-,NO_3^-}^{pot} = -1.64$	
		Salicilato	S = -55.5 mV/dec, $\log K_{ClO_4^-,Sal^-}^{pot} = -0.83$	
		Tiocianato	S = -54.8 mV/dec, $\log K_{ClO_4^-,SCN^-}^{pot} = -0.47$	
		Perclorato	S = -55.8 mV/dec	

LÍQUIDO IÓNICO	MEMBRANA	ANALITO	CARACTERÍSTICAS DE LA RESPUESTA	REF.
<b>[C<sub>10</sub>C<sub>10</sub>C<sub>10</sub>C<sub>10</sub>N]</b> <b>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]</b>	65-75% IL 35-25% PVC	Trietilamonio-closo-dodecaborato	Rango lineal = $1.0 \times 10^{-6} - 3.2 \times 10^{-3}$ M $K_{[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^{-}, NO_3^{-}} = 8.1 \times 10^{-5}$ M $K_{[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^{-}, Cl^{-}} = 1.3 \times 10^{-5}$ M $K_{[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^{-}, F^{-}} = 1.2 \times 10^{-6}$ M	[191]

\*tras acondicionamiento

Un artículo clave para la interpretación de la respuesta de potencial y selectividad de los electrodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos es el de Kakiuchi [192], que incluye una escala de hidrofobicidad para los iones de los líquidos iónicos. Esta escala está basada en los valores experimentales de potencial de transferencia estándar para varios iones entre nitrobenzono y agua. La suposición extra-termodinámica fundamental para esta escala es que la transferencia de energía de Gibbs del tetrafenilarsonio es igual a la del tetrafenilborato. La escala de Kakiuchi puede usarse para predecir la viabilidad y extensión del proceso de intercambio iónico entre el ion objetivo presente en la muestra acuosa y el correspondiente ion del líquido iónico de la membrana, y, por lo tanto, puede usarse para interpretar la correspondiente respuesta potenciométrica.

Dos años más tarde el grupo de Pletnev [193] obtuvo mejoras en los límites de detección y en la estabilidad operacional incluyendo un plastificante convencional (2-nitrofenil octil éter, NPOE) en la composición de la membrana del electrodo selectivo basado en líquidos iónicos. Después el mismo grupo [189] continuó usando líquidos altamente hidrofóbicos compuestos por imidazolio sustituido, cationes de piridina y pirrolidina y aniones hidrofóbicos junto con PVC y NPOE. Estas membranas mostraron respuesta hacia cationes orgánicos hidrofóbicos y la pendiente de calibración obtenida para surfactantes catiónicos fue cercana a la Nernstiana. Los coeficientes de selectividad potenciométrica obtenidos para el cetiltrimetilamonio (CTMA) frente a algunos iones orgánicos (como la tirosina metil éster, y los cationes benzilamina, tetrametilamina y dibutilamina) y frente a cationes inorgánicos hidrofílicos (como el sodio y el potasio) estuvieron en un rango muy estrecho (con valores de log K desde -1.05 a -1.35). Este estrechamiento del intervalo de los valores de coeficientes de selectividad parece ser característico de membranas basadas en líquidos iónicos.

En el mismo artículo, los autores describieron también un electrodo selectivo al salicilato usando el líquido iónico [C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>N][Sal]. El hecho de que algunas membranas construidas con otros líquidos iónicos no respondieran a salicilato se atribuyó a la alta hidrofobicidad de los



aniones que formaban dichos líquidos iónicos, comparados con el salicilato, lo que dificultaba el intercambio aniónico. Curiosamente el límite de detección disminuyó sustancialmente cuando se redujo la proporción de líquido iónico en la composición de la membrana. Sin embargo, el rango del coeficiente de selectividad, que seguía la serie de Hofmeister, se amplió de forma considerable.

Algunos líquidos iónicos basados en cationes imidazolio sustituidos con aniones fluorados no se descomponen fácilmente, se acumulan en el medio y pueden ser peligrosos para los organismos vivos. Por ello, Shvedene y cols. [194] estudiaron el uso de líquidos iónicos basados en cationes hidrofóbicos de tetraalquilamonio y el anión de un aminoácido sustituido, componente de un surfactante aniónico producido industrialmente, el lauroil sarcosinato, para la construcción de un electrodo de iones. El electrodo seleccionado permitió la determinación potenciométrica del lauroil sarcosinato.

En cuanto a los resultados de otros grupos, Peng y cols. [188] hicieron un estudio comparativo de la respuesta de varias membranas constituidas por PVC y varios líquidos iónicos basados en los cationes  $[C_4C_1Im]^+$ ,  $[C_8C_1Im]^+$  y  $[C_{14}C_6C_6C_6P]^+$ , con y sin plastificante adicional (NPOE). Como se comentó anteriormente, los líquidos iónicos basados en el  $[C_4C_1Im]^+$  no plastifican el PVC, por lo que estos autores utilizaron un plastificante convencional, el NPOE, para proporcionar estabilidad mecánica a las membranas basadas en los líquidos iónicos  $[C_4C_1Im][PF_6]$ ,  $[C_4C_1Im][BF_4]$  y  $[C_4C_1Im][Cl]$ . Por otro lado, los líquidos iónicos basados en  $[C_8C_1Im]^+$  y  $[C_{14}C_6C_6C_6P]^+$  fueron capaces de plastificar el PVC sin plastificantes adicionales. Mientras, el líquido iónico  $[C_4C_1Py][Cl]$ , incluso con plastificante añadido, fue difícil de combinar con el PVC para obtener membranas estables.

El electrodo basado en la membrana de  $[C_4C_1Im][PF_6]$ -NPOE-PVC (10:60:30, % p/p) acondicionado en una disolución de NaCl, no proporcionó respuesta a los diferentes aniones y cationes ensayados. Sin embargo, Después de acondicionarlo en una disolución de  $NaClO_4$ , respondió hacia benzoato, salicilato y sacarina con valores de pendiente muy sub-Nernstianos, pero siguió sin responder a aniones como  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  y  $NO_3^-$ . Peng y cols. obtuvieron también resultados similares con una membrana de  $[C_4C_1Im][BF_4]$ -NPOE-PVC (10:60:30). En vista de ello decidieron probar líquidos iónicos con un anión más intercambiable, como el cloruro. Así pues fabricaron una membrana basada en,  $[C_4C_1Im][Cl]$ -NPOE-PVC (10:60:30) pero la respuesta obtenida fue muy inestable debido a la alta solubilidad del líquido iónico  $[C_4C_1Im][Cl]$ . Es interesante mencionar que la membrana construida con  $[C_8C_1Im][Cl]$  y PVC (20:80) exhibió una respuesta Nernstiana hacia sulfato en un amplio rango de concentración, con buena

selectividad hacia el sulfato frente a los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SCN}^-$ . Por otra parte, las membranas construidas con  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  y PVC (20:80) y las membranas de  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]\text{-NPOE-PVC}$  (10:60:30) mostraron una respuesta Nernstiana similar hacia  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y salicilato. El rango de respuesta fue parecido al que se consiguió con una membrana de NPOE-PVC que contenía un intercambiador aniónico convencional, cloruro de tridodecilmetilamonio (TDMACl), pero con una selectividad mayor hacia cloruro frente a aniones lipofílicos como el  $\text{ClO}_4^-$  y el salicilato. En vista de los resultados, los autores concluyeron que un electrodo selectivo de iones compuesto exclusivamente por  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]\text{-PVC}$  es una buena alternativa a las membranas construidas con el intercambiador aniónico tradicional TDMACl.

La versatilidad que poseen los líquidos iónicos, que permite personalizar su composición iónica, hace innecesaria la presencia de otros intercambiadores de iones. Además, los RTILs han demostrado muy buen rendimiento como plastificantes y han conseguido aumentar la estabilidad de las membranas en relación a las fabricadas con plastificantes convencionales. Así, Kopytin y cols. [187] consideraron que cuanto menor fuera el número de componentes de la membrana, más sencilla y fiable sería la predicción de las propiedades de la membrana. Sobre esta base estudiaron el sistema más simple, compuesto por el líquido iónico dicianoaurato de tetradecilfosfonio  $[\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  que actuó simultáneamente como plastificante e intercambiador de aniones y PVC. Con propósitos comparativos, estos investigadores prepararon otras membranas añadiendo un plastificante convencional, dibutil ftalato, y observaron que el límite de detección para estas membranas era menor que para las que no tenían plastificante adicional. El electrodo construido con un 55% p/p de PVC y 45% p/p del líquido iónico mostró el mayor rango de linealidad y menor límite de detección de todos los electrodos ensayados. Además, este electrodo mostró una alta selectividad hacia el anión dicianoaurato(I) en presencia de aniones interferentes. Más tarde Kopytin y cols. [191], probaron un líquido iónico diferente, trietilamonio-closo-dodecaborato de tetradecilamonio,  $([\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{N}][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3])$  en un electrodo de dos componentes (PVC y líquido iónico en diferentes proporciones) y en otro de tres componentes (PVC, líquido iónico y un plastificante convencional, NPOE). Estos autores estudiaron en detalle las membranas compuestas por el líquido iónico al 70% p/p y PVC al 30% p/p y obtuvieron una ligera mejora en el límite de detección respecto a las membranas que contenían NPOE. El electrodo mostró una alta selectividad en presencia de aniones inorgánicos, y por ello fue propuesto por los autores para su uso en valoraciones potenciométricas del anión closo-dodecaborato. Kopytin y cols. concluyeron que cuando las membranas de los electrodos selectivos de iones se forman con

líquidos iónicos viscosos el porcentaje de líquido iónico puede incrementarse considerablemente debido a su facilidad de mezcla con el PVC, mientras que la presencia de un plastificante externo no proporciona beneficios adicionales en la respuesta potenciométrica del electrodo.

Ortuño y cols. [55] estudiaron la respuesta potenciométrica de membranas basadas en los líquidos iónicos  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y el  $[C_4C_1Im][Ntf_2]$ , compuestas por  $[C_4C_1Im][Ntf_2]$ -NPOE-PVC,  $[C_4C_1Im][Ntf_2]$ -FFNE-PVC y  $[C_4C_1Im][PF_6]$ -NPOE-PVC, hacia  $[C_4C_1Im]^+$  y otros cationes de líquidos iónicos. La membrana plastificada con 2-fluorofenil-2-nitrofenil éter (FFNE), que tiene una constante dieléctrica mayor que la del NPOE, proporcionó una menor respuesta que la correspondiente membrana plastificada con NPOE. Además, el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$  proporcionó mayor respuesta que el  $[C_4C_1Im][Ntf_2]$ , probablemente por la mayor hidrofobicidad del primer IL. Respecto a la concentración de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  en la membrana, se observó que con un 1% p/p se obtuvo mejor respuesta que con un 5%. Cuando se redujo aún más la concentración de líquido iónico (0.3%), el tiempo de vida de la membrana se acortó, debido, según los autores, a la lixiviación del líquido iónico. El electrodo mostró una buena selectividad hacia  $[C_4C_1Im]^+$  respecto a otros iones inorgánicos comunes. También se estudió la respuesta hacia otros cationes de líquido iónico, 1-etil-3-metilimidazolio  $[C_2C_1Im]^+$ , 1-benzil-3-metilimidazolio  $[BzC_1Im]^+$ , 1-hexil-3-metilimidazolio  $[C_6C_1Im]^+$ , y 1-metil-3-octilimidazolio  $[C_8C_1Im]^+$  en forma de cloruros y hacia tetraetilamonio,  $[C_2C_2C_2C_2N]^+$ , mediante calibraciones independientes. A partir de los resultados calcularon los coeficientes de selectividad, y con estos y el coeficiente de partición iónica del  $[C_2C_2C_2C_2N]^+$  se obtuvieron los coeficientes de partición entre agua y la membrana para los cationes imidazolio ensayados, encontrando una relación entre los valores del coeficiente de partición iónica y la toxicidad de los cloruros de imidazolio.

Gourishetty y cols. [190] analizaron 20 electrodos selectivos de iones basados en membranas de PVC, todos ellos (excepto uno) estaban compuestos por líquidos iónicos con el catión  $[C_{14}C_6C_6C_6P]^+$  y diferentes aniones. El objetivo fue estudiar la influencia sobre la respuesta potenciométrica del carácter hidrofóbico/hidrofílico del anión del líquido iónico. Con fines comparativos usaron un electrodo que incluía en lugar de líquido iónico un plastificante clásico (NPOE) y un intercambiador aniónico convencional (TDMACI). La respuesta de los electrodos preparados con líquidos iónicos compuestos por aniones hidrofílicos, como  $[C_{14}C_6C_6C_6P][sacch]$ ,  $[C_{14}C_6C_6C_6P][C_8C_8PO_2]$  y  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , hacia los aniones salicilato, tiocianato y perclorato fueron similares a las del electrodo sin líquido iónico. Sin embargo, no respondieron a aniones hidrofílicos como cloruro o nitrato, al contrario que el electrodo sin

líquido iónico. Los electrodos que contenían los líquidos iónicos con aniones más hidrofóbicos ( $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{FAP}]$ ,  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{C}_{12}\text{SO}_4]$ ) no respondieron a los aniones más hidrofílicos, como el cloruro, bromuro, nitrato y tiocianato. Sin embargo, cuando se incorporó TDMACl en la composición de la membrana, las pendientes mejoraron considerablemente. Estos autores también encontraron que todos los electrodos que incorporaron en su composición un 66% p/p de líquido iónico exhibieron zonas de respuesta super-Nernstiana en las calibraciones de algunos aniones, como el tiocianato y el nitrato, que crecían con la hidrofobicidad del anión presente en la membrana. Además utilizaron los potenciales estándar de transferencia iónica de los aniones que formaban parte de los líquidos iónicos publicados por Kakiuchi [192] para cuantificar la hidrofiliidad de los aniones, encontrando que, en general, la adición de TDMACl a la membrana producía mayor respuesta super-Nernstiana y reducía los intervalos de respuesta lineal.

Comparando la respuesta de los distintos electrodos construidos con diferentes porcentajes de líquido iónico en la membrana, Gourishetty y cols. concluyeron que una reducción en la cantidad de líquido iónico disminuye la zona de respuesta super-Nernstiana. De acuerdo con los argumentos presentados, estas observaciones se pueden atribuir a la reducción de la capacidad de intercambio iónico y de difusividad iónica de la membrana cuando disminuye el porcentaje de líquido iónico. Finalmente concluyeron que el electrodo compuesto por  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{C}_8\text{C}_8\text{PO}_2]$  (20% p/p) proporcionó la mejor combinación de pendientes y rangos lineales de todos los electrodos selectivos estudiados.

Tomás-Alonso y cols. [122] estudiaron la respuesta potenciométrica de ISEs construidos con membranas de PVC preparadas con los líquidos iónicos  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  y  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$ . También caracterizaron las membranas mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con el análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Se prepararon membranas con un 20%, 67% y 80% en peso de  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  y 20% en peso de  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$ . La membrana con un 80% de  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  era extremadamente frágil y no pudo ser utilizada para ensayos potenciométricos. Cuando la membrana de 20%  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  fue expuesta a los aniones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SCN}^-$ , su respuesta fue altamente sub-Nernstiana, y seguía la serie de Hofmeister. Esta baja respuesta puede atribuirse a la lipofiliidad del anión  $\text{PF}_6^-$ , que es más lipofílico que los aniones analito, impidiendo el intercambio aniónico. Además, los autores concluyeron a partir de los espectros EDX que el líquido iónico se había lixiviado de la primera capa (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) de la membrana (los picos de P y F desaparecieron en el espectro de la membrana expuesta a los aniones estudiados).

En vista de los resultados, Tomás-Alonso y cols. decidieron usar el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  con un catión más lipofílico a fin de prevenir la lixiviación del líquido iónico fuera de la membrana, y con un anión más hidrofílico para facilitar el intercambio aniónico. La membrana con 20% de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  proporcionó un gran respuesta con un salto total de potencial de 240 mV hacia  $SCN^-$  0.1 M. Debido a esta buena respuesta, se seleccionó la membrana para analizar un anión de especial interés en la industria farmacéutica como el ibuprofeno. El electrodo mostró una excelente respuesta hacia este anión ibuprofeno, con buena repetitividad y reproducibilidad entre días. Los espectros EDX, obtenidos antes y después de la exposición a las disoluciones de la muestra, permitieron concluir que no tuvo lugar la lixiviación del líquido iónico de la cara de la membrana expuesta al analito. También pusieron de relieve el intercambio aniónico entre los aniones cloruro de la membrana e ibuprofeno de la disolución de la muestra.

Por otra parte se ha llevado a cabo el estudio del pH en las disoluciones de los analitos con todos los electrodos selectivos de iones preparados no habiéndose detectado variaciones significativas en la respuesta de los electrodos. Esto indica una gran tolerancia de los mismos hacia las variaciones de este parámetro.

### **3.3.2. Electrodo selectivo de iones basados en líquidos iónicos con ionóforo añadido**

Los ionóforos son agentes complejantes lipofílicos capaces de unirse a iones de forma reversible. En su forma no complejada pueden estar cargados o ser eléctricamente neutros [195]. En muchos casos, pueden utilizarse diferentes ionóforos para medir el mismo ion [196]. De hecho, la selectividad, y no la fuerza del enlace, es la característica más importante de estos portadores de iones [197], ya que la selectividad potenciométrica depende de la selectividad de la extracción de los iones.

El comportamiento selectivo de un electrodo basado en ionóforos puede estar parcialmente influenciado por la elección de los apropiados componentes de membrana en la Tabla 3.5, se han recogido las referencias actualizadas sobre electrodos selectivos de iones formados por membranas basadas en ionóforos que contienen líquidos iónicos, según el ion a determinar.

**Tabla 3.5.** Electrodo selectivo de iones basados en líquidos iónicos con ionóforo añadido.

ANALITO	IONÓFORO	COMPOSICIÓN DE MEMBRANA	REF.
<b>ANALITOS ANIÓNICOS</b>			
$\text{SO}_4^{2-}$	Poliazacicloalcano I	7.11% ionóforo 25.94% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ 41.84% PVC 25.11% NPOE	[179]
	Hidróxido de Base de Schiff	200 mg ionóforo 5 ml $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ 100 mg PVC 50 g of CTAB 2 ml DOP	[198]
$\text{CrO}_4^{2-}$	Complejo Europeo $\beta$ -dicetona	10% ionóforo 15% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 67% grafito 5% MWCNTs 3% nanosílica	[199]
$\text{MnO}_4^-$	SBA-15 modificado	20% ionóforo 20% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 55% polvo de grafito 5% MWCNTs	[200]
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	SBA-15 modificado	20% ionóforo 20% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 55% polvo de grafito 5% MWCNTs	[201]
$\text{HPO}_4^-$	Complejo acetilacetonato de cerio	15% ionóforo 15% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 65% polvo de grafito 5% MWCNTs	[202]
<b>ANALITOS CATIÓNICOS</b>			
$\text{K}^+$	Diciclohexano-18-corona-6	180mmol/kg DCH18C6 $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}]$ 27mmol/kg $[\text{K}][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}]$	[203]
		4.2% ionóforo 60.8% $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}]$ 3.5% $[\text{K}][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}]$ 31.5% P(VDF-HFP)	
$\text{Cu}^{2+}$	N'-(1-oxoacenaftilen-2(1H)-ilideno) furan-2-carbohidrazida	20% ionóforo 25% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 49% grafito 5% MWCNTs 1% nanosílica	[204]

ANALITO	IONÓFORO	COMPOSICIÓN DE MEMBRANA	REF.
$\text{Cu}^{2+}$	N,N,N',N'-tetraciclohexil-2,2'-tiodiacetamida	0.5 % ionóforo 3% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{Cl}]$ 33% PVC 63.5% NPOE	[205]
$\text{Pb}^{2+}$	Tetr-butilcalix[4]areno-tetracis(N,N-dimetiltioacetamida)	1% ionóforo 3% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Cl}]$ 33% PVC 31.5% NPOE 31.5% BBPA	[206]
	Ácido ditiodibenzoico	1.41% ionóforo 1.41% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ 36.60% PVC 60.58% DOP	[207]
$\text{Cd}^{2+}$	Marrón de Bismarck R o dicloruro de [5-amino-4-[5-(2-amino-4-azaniomil-5-metil fenil) diazenil-2-metilfenil] diazenil-2-metil fenil] azanio	17% ionóforo 20% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ 50% polvo de grafito 10% MWCNTs 3% nanopartículas de sílica	[208]
	N,N,N',N'-tetrabutyl-3,6-dioxaoctanodi(tioamida)	1% ionóforo 3% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{Cl}]$ 33% PVC 63% NPOE	[209]
$\text{Hg}^{2+}$	1-(2-etoxifenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno	8% ionóforo 30% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 42% polvo de grafito 20% MWCNTs	[210]
	Polímero iónico impreso	15% ionóforo 10% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 69% polvo de grafito 5% MWCNTs 1% nanosílica	[211]
$\text{Zn}^{2+}$	Dibenzo-24-corona-8	3.2% ionóforo 0.64% $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{N}][\text{DBS}]$ 64.08% PVC 32.08% DOP	[212]
$\text{La}^{3+}$	1-[(2-[2-(2-hidroxi-1-naftil)-3-(2-[(E)-1-(2-hidroxi-1-naftil)metilideno] amino)etil]-1-imidazolidinil)etil]imino) metil]-2-naftol	10% ionóforo 20% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ 60% polvo de grafito 10% MWCNT-COOH	[213]

ANALITO	IONÓFORO	COMPOSICIÓN DE MEMBRANA	REF.
<b>Ce<sup>3+</sup></b>	N-[(2-hidroxifenil)metilideno]-2-furohidrazida	16% ionóforo 25% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 44% polvo de grafito 15% MWCNTs	[214]
	(Z)-2-((1H-1,2,4-triazol-3-ilimino)metil)fenol	16% ionóforo 20% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][NTf <sub>2</sub> ] 51% polvo de grafito 10% MWCNTs 3% nanosílica	[215]
<b>Pr<sup>3+</sup></b>	N'-(piridin-2-ilmetileno) benzohidrazida	17% ionóforo 30% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 38% polvo de grafito 15% MWCNTs	[216]
	N,N-bis(a-metilsalicilideno) dietilenotriamina	25% ionóforo 25% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 45% polvo de grafito 5% MWCNTs	[217]
<b>Nd<sup>3+</sup></b>	2-[[6-aminopiridin-2-il)imino]metil]-fenol	20% ionóforo 20% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 53% polvo de grafito 5% MWCNT-NH <sub>2</sub> 2% nanosilica	[218]
<b>Eu<sup>3+</sup></b>	Bis(tiofen)buyano 2,3-dihidrazona	15% ionóforo 15% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 63% polvo de grafito 5% MWCNTs 2% nanosilica	[219]
<b>Tb<sup>3+</sup></b>	N'-(1-oxoacenaftilen-2(1H)-ilideno) furan-2-carbohidrazida	15% ionóforo 15% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 60% polvo de grafito 10% MWCNTs	[220]
<b>Er<sup>3+</sup></b>	[5-(dimetilamino) naftaleno-1-sulfonil 4-fenilsemicarbazida]	20% ionóforo 20% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 45% polvo de grafito 15% MWCNTs	[221]
<b>Tm<sup>3+</sup></b>	4-metil-1,2-bis(2-piridinacarboxamido) benzeno	20% ionóforo 25% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 50% grafito 5% nanografeno	[222]



ANALITO	IONÓFORO	COMPOSICIÓN DE MEMBRANA	REF.
<b>Tm<sup>3+</sup></b>	2,2'-dianilinasulfida	15% ionóforo 20% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 57% grafito 2% nanosílica 6% nanografeno	[223]
<b>Yb<sup>3+</sup></b>	N'-(1-oxoacenaftilen-2(1H)-ilideno) furan-2-carbohidrazida	25% ionóforo 25% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 45% polvo de grafito 5% MWCNTs	[224]
<b>Lu<sup>3+</sup></b>	N-[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]-N-[4-(4-{{(Z)-1-(2-tienil)metilideno} amino}benzil)fenil] amina	25% ionóforo 20% [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ] 49% polvo de grafito 5% MWCNT-NH <sub>2</sub> 1% nanosílica	[225]

\* CTAB: bromuro de cetiltrimetilamonio; DOP: dioctilftalato; MWCNTs: nanotubos de carbono multitubulares; SBA-15: sílica mesoporosa; P(VDF-HFP): poli(vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno); BBPA: bis(1-butilpentil) adipato

### 3.3.3. Electrodo selectivo de iones de contacto sólido

Los electrodos selectivos de iones convencionales están basados en membranas poliméricas que están en contacto en su cara interna con una disolución que normalmente contiene el ion primario y un electrodo de referencia interno. Por otro lado, los electrodos selectivos de iones de contacto sólido (SC-ISEs) no contienen disolución interna y el conductor eléctrico está en contacto directo con la membrana.

Las ventajas de los electrodos de contacto sólido frente a los electrodos convencionales consisten fundamentalmente en la posibilidad de miniaturizar el sensor, lo que hace posible trabajar con pequeños volúmenes de muestra, disminuir los costes de producción, evitar los problemas inherentes a las disoluciones internas de relleno (secado de la disolución interna, mantenimiento, etc.), y aumentar la capacidad de trabajo en ambientes en los que los electrodos convencionales se verían dañados.

Aunque los nuevos materiales de contacto sólido están contribuyendo a la mejora de las propiedades de los SC-ISEs, proporcionando mayor estabilidad de potencial y menor susceptibilidad a interferencias [226], los electrodos selectivos de contacto sólido todavía no han conseguido todavía reemplazar a los electrodos selectivos de iones convencionales. Aun

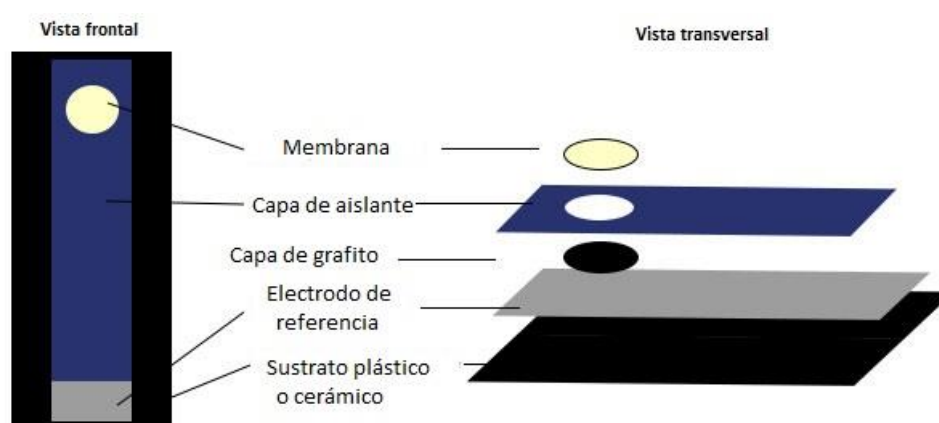
así, sus muchas ventajas prometen una nueva generación de sensores iónicos potenciométricos [227].

Los líquidos iónicos pueden actuar como componentes útiles para los electrodos selectivos de contacto sólido debido a su capacidad para disminuir la resistencia de la membrana y reducir interferencias de co-iones. Además, mejoran los parámetros analíticos de los sensores de contacto sólido, incluyendo el límite de detección, el rango de medida, el rango de pH de trabajo y la selectividad [205].

El comienzo del desarrollo de los electrodos selectivos de iones de contacto sólido se remonta a principios de los años 70 con la construcción de un electrodo de alambre recubierto [228], pero no es hasta 2008 [229] cuando se publica por primera vez un trabajo sobre electrodos selectivos de contacto sólido basados en líquidos iónicos.

- **Electrodos selectivos de iones de contacto sólido serigrafiado**

Los electrodos de contacto sólido serigrafiado (Screen-Printed Electrodes, SPEs) se construyen imprimiendo múltiples capas sucesivas sobre un soporte sólido plástico o cerámico. Su bajo coste y fácil producción en masa, la flexibilidad en el diseño y la posibilidad de usar pequeños volúmenes hacen a estos electrodos atractivos para aplicaciones prácticas [230]. En la Figura 3.14 se muestra un esquema de un posible electrodo de contacto sólido serigrafiado.



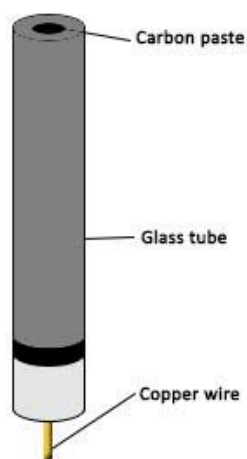
**Figura 3.14.** Esquema de un electrodo de contacto sólido serigrafiado.

Chernyshov y cols. [229] estudiaron el diseño y propiedades de electrodos selectivos de iones de contacto sólido a partir de electrodos comerciales de contacto sólido serigrafiado

cubiertos con membranas de PVC o PMMA que contenían los líquidos iónicos  $[C_{12}Phe_2C_2P][NTf_2]$  o  $[C_4C_1Im][Ntf_2]$ . En algunos casos añadieron también NPOE como plastificante adicional. Estos autores estudiaron la respuesta de estos electrodos hacia cetilpiridinio, un cation hidrofóbico, y hacia dodecilsulfato, un anión hidrofóbico. Más tarde, el mismo grupo [193] usó este tipo de sensores para el estudio de sólidos iónicos de bajo punto de fusión (Low-Melting Ionic Solids, LMISs) sin PVC como material sensible para la detección potenciométrica de varios aniones.

- **Electrodos de pastas de carbono**

Las pastas de carbono se obtienen fácilmente a bajo coste y su composición se puede modificar fácilmente para crear nuevos sensores con las propiedades requeridas, lo que las convierte en un material muy útil para la construcción de sensores analíticos electrométricos [231]. En la Figura 3.15 se muestra la configuración de un electrodo de pasta de carbono.



**Figura 3.15.** Esquema de un electrodo de pasta de carbono.

En los últimos años se ha publicado un gran número de artículos sobre electrodos de pasta de carbono (Carbon Paste Electrodes, CPEs) basados en líquidos iónicos para determinaciones potenciométricas de un amplio espectro de iones (Tabla 3.5). Las pastas de carbono se preparan mezclando polvo de grafito con otros materiales sólidos como pueden ser los nanotubos de carbono multitubulares (MWCNTs), nanografeno y nanosilica, junto con un líquido iónico ( $[C_4C_1Im][BF_4]$ ) y un ionóforo adecuado. Los nanotubos de carbono (CNTs) se usan en la preparación de electrodos de pasta de carbono debido a sus particulares propiedades físico-químicas, tales la estructura ordenada, el peso ultra ligero, la elevada fuerza mecánica, la elevada conductividad térmica y eléctrica, el comportamiento metálico o semi-

metálico y el gran área de contacto [221]. Los líquidos iónicos se usan como agentes aglutinantes por su estabilidad química, baja presión de vapor, baja toxicidad, bajo punto de fusión, alta conductividad iónica y buena estabilidad electroquímica y térmica [224]. Normalmente, los electrodos de pasta de carbono basados en MWCNTs y RTILs muestran una mejora en su funcionamiento frente a los electrodos de pasta de carbono convencionales. El uso de los MWCNT puede mejorar parámetros analíticos como el límite de detección o el tiempo de respuesta.

- **Otros electrodos de contacto sólido**

Otro tipo de electrodos de contacto sólido con líquidos iónicos fue publicado por el grupo de Wardak [205, 206, 209]. Estos autores prepararon una membrana de dos capas, la cual contenía en su cara interna PVC, líquido iónico y un plastificante adicional mientras que en su cara externa además de estos componentes se añadió un ionóforo. Encontraron que el uso de un líquido iónico en lugar de un aditivo lipofílico convencional disminuía la resistencia de la membrana y reducía el tiempo de respuesta. Además, el líquido iónico usado,  $[C_4C_1Im][Cl]$ , permitió mantener una concentración constante de iones cloruro en la fase membrana, dando lugar a la estabilidad de potencial en el contacto interno  $Ag/AgCl/membrana$  y evitando derivas de potencial [205, 209].

### 3.3.4. Otros tipos de electrodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos

Como se mencionó anteriormente, Chernishov y cols. [193] usaron sólidos iónicos de bajo punto de fusión en electrodos serigrafiados para la determinación potenciométrica de varios aniones en disoluciones acuosas. Los LMISs forman capas sensibles a iones sin la necesidad de un polímero o plastificante y pueden doparse y licuarse fácilmente. De este modo simplifican la manufactura de dispositivos sensibles a iones. El procedimiento que siguieron estos autores consistió en fundir el LMIS seleccionado sobre la superficie de trabajo del electrodo. Tras enfriar a temperatura ambiente se obtuvo una membrana sólida homogénea con grandes propiedades de adhesión.

De los tres LMISs potenciales ( $[C_8C_8C_8C_8N][BSB]$ ,  $[C_8C_8C_8C_1N][BSB]$ , o  $[C_6C_6C_6C_6N][BSB]$ ) sintetizados y caracterizados, seleccionaron el  $[C_8C_8C_8C_8N][BSB]$  para cubrir la superficie del electrodo por tener menor punto de fusión que el resto. Los autores compararon la respuesta

potenciométrica y la selectividad del SPE frente a un electrodo de contacto líquido construido con una membrana de 5%  $[C_8C_8C_8N][BSB]$ , 63% NPOE y 32% PVC. Ninguno de los dos electrodos proporcionó respuesta hacia cationes pero sí hacia aniones hidrofílicos e hidrofóbicos, el primero con menor selectividad que el segundo. Sin embargo, la respuesta potenciométrica del SPE fue reproducible y reversible, y mostró una rápida respuesta en disoluciones relativamente diluidas.

Otra variación en los componentes de electrodos selectivos de iones es la que usaron Yan y cols. [232], quienes sintetizaron nuevos asociados iónicos formados por el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y los tintes catiónicos verde de malaquita y azul de metileno. Estos asociados fueron usados como nuevos ionóforos para electrodos selectivos a  $PF_6^-$ . Para la composición de membrana, el NPOE resultó ser el plastificante más efectivo, y la adición de TDMACI llevó a la obtención de pendientes de respuesta Nernstianas. En cuanto a la selectividad de los electrodos, los aniones comunes no produjeron interferencias por lo que los electrodos fueron propuestos para su uso en determinaciones del anión  $PF_6^-$  y también para el anión  $BF_4^-$ .

El grupo de Ganjali desarrolló electrodos IL-ISEs para ciertos fármacos catiónicos, por ejemplo la clonidina [233], el clomifeno [234] y la ciclicina [235], usando como material sensible los pares iónicos obtenidos entre el correspondiente fármaco catiónico y el tetrafenilborato en una membrana de PVC plastificada con un plastificante convencional. Se incorporó a la membrana una pequeña cantidad del líquido iónico  $[C_4C_1Im][BF_4]$  con objeto de mejorar la respuesta potenciométrica del sensor. Como ejemplo, para el electrodo selectivo a clonidina, el sensor que mejor respuesta proporcionó fue el compuesto por una membrana de 2% de líquido iónico, 6% del par iónico, 62% de dibutil ftalato y 30% de PVC.

### 3.3.5. Aplicación de electrodos selectivos de iones al análisis de muestras reales

Hasta la fecha se han publicado varias aplicaciones de electrodos selectivos de iones basados en líquidos iónicos al análisis de muestras reales. A continuación se clasifican las aplicaciones encontradas en la bibliografía según el tipo de muestra.

- **Análisis de aguas (agua potable, agua de pozo, agua de río y aguas residuales industriales)**

En esta sección se comenta la bibliografía encontrada acerca de IL-ISEs usados en la determinación de iones en aguas y aguas residuales.

La determinación de sulfato en agua potable usando un electrodo selectivo de iones basado en una membrana de  $[C_8C_1Im][Cl]$ -PVC, fue propuesta por Peng y cols. [188], quienes usaron muestras de agua a las que se añadió cantidades conocidas de sulfato, obteniendo buenas recuperaciones. Norouzi y cols. [201] utilizaron un sensor de fosfato monohidrogenado para la determinación de iones fosfato en muestras de aguas residuales de una fábrica de fosfato monocálcico. Estos autores encontraron concentraciones de fosfato monocálcico en un rango de 53-65 ppm, similar a los resultados obtenidos por el método espectrofotométrico. Por su parte, Ganjali y cols. [199] determinaron la concentración de cromato en muestras de agua residual provenientes de electrodeposición de cromo, encontrando valores entre  $2 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-4}$  M. Esto concuerda con los resultados obtenidos por la técnica de Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotometría de Emisión Óptica (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES).

Algunos autores han utilizado los IL-ISEs para la determinación de metales pesados en diferentes tipos de aguas. Así, Wardak [209] usó un electrodo selectivo de iones basado en líquidos iónicos para la determinación de  $Cd^{2+}$  en agua de grifo, agua de río y aguas residuales. Sus resultados fueron similares a los obtenidos por Voltametría de Redisolución Anódica (Anodic Stripping Voltammetry, ASV). Afkhami y cols. [208] también determinaron trazas de cadmio en agua de grifo y aguas residuales a concentraciones tan bajas como  $1.6 \times 10^{-8}$  M, obteniendo resultados similares a los obtenidos por ICP-OES. Wardak [236] también propuso un electrodo selectivo de iones basado en líquidos iónicos para la determinación directa de iones  $Pb^{2+}$  en muestras de agua reales. Por otro lado, Khani y cols. [210] determinaron  $Hg^{2+}$  en agua de mar, agua de laboratorio y agua de río con concentraciones añadidas del ion ( $5 \times 10^{-8}$  M y  $5 \times 10^{-5}$  M) consiguiendo buenas recuperaciones. Ganjali et al. determinaron concentraciones alrededor de  $5 \times 10^{-6}$  M de mercurio [211] y en torno a  $5 \times 10^{-4}$  M de cobre [204] en aguas residuales, que fueron muy similares a las obtenidas por Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotómetro de Emisión Atómica (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry ICP-AES).

Respecto a los iones lantánidos, Afkhami y cols. [205] determinaron  $Ce^{3+}$  en diferentes muestras ambientales (agua de pozo, agua de río y aguas residuales industriales) a las que añadieron diferentes cantidades de  $Ce^{3+}$  (aprox.  $10^{-7}$  –  $5 \times 10^{-6}$  M), así como en muestras preparadas de aguas contaminadas con  $Ce^{3+}$ . En todos los casos obtuvieron buenas recuperaciones. Finalmente, Ganjali y cols. [220] determinaron  $Tb^{3+}$  en aguas.

En el caso de iones orgánicos, Ortuño y cols. [55] aplicaron un IL-ISE a la determinación de  $[C_4C_1Im]^+$  en aguas enriquecidas para monitorizar la biosorción del ion por biomasa seca. También usaron el electrodo para la determinación de los coeficientes de partición de cationes imidazolio entre agua y la membrana.

- **Detergentes**

Shvedene y cols. [180] aplicaron un electrodo selectivo de iones de PVC-plastificado basado en el líquido iónico  $[C_{12}Phe_2C_2P][NTf_2]$  para la determinación de dodecilsulfato en detergentes. Las membranas preparadas con estos componentes (en proporción 1:1, 1.5:1 y 1:2) proporcionaron respuesta potenciométrica hacia surfactantes catiónicos (cetilpiridinio) y aniónicos (dodecilsulfato) presentes en la composición de detergentes comerciales.

- **Aleaciones**

Faridbod y cols. [221] determinaron el contenido en erbio de dos aleaciones ( $Mg_{95}Al_3Er_2$  y  $ErDy_4Al_{10}$ ) mediante un electrodo de pasta de carbono basado en el líquido iónico  $[C_4C_1Im][BF_4]$ . Este electrodo mostró una pendiente Nernstiana de  $19.8 \pm 0.3$  mV/dec en el rango de concentraciones de  $1.0 \times 10^{-7}$  a 0.1 M y con un límite de detección de  $5.0 \times 10^{-8}$  M.

Khani y cols. [210] determinaron el contenido en mercurio de una amalgama dental, mediante el método de adiciones estándar y por determinación directa con un CPE construido con  $[C_4C_1Im][BF_4]$ . Los valores obtenidos en ambos casos concordaron con el obtenido por ICP.

- **Muestras farmacéuticas**

Como se mencionó anteriormente, el grupo de Ganjali desarrolló una serie de electrodos selectivos para la determinación de clonidina [233], clomifeno [234] y ciclicina [235], en algunas formulaciones farmacéuticas comerciales obteniendo resultados que concordaban satisfactoriamente con las cantidades etiquetadas.

- **Muestras biológicas**

Afkhami y cols. [208] utilizaron un electrodo selectivo de iones basado en líquidos iónicos para determinar  $Cd^{2+}$  en varias muestras biológicas tales como arroz, tabaco y pelo humano, obteniendo resultados similares a los obtenidos por ICP-OES.

### 3.4. Bibliografía

- [1] P. Walden, 'Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze', *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 8 (1914) 405-422
- [2] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, 'Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis', *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1263-1264
- [3] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, 'Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten-salts', *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168-1178
- [4] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatlowksi, A. E. Visser, R. D. Rogers, 'Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction', *Chem. Commun.* 16 (1998) 1765-1766
- [5] P. Lucas, N. El Mehdi, H. A. Ho, D. Bélanger, L. Breau, 'Expedient synthesis of symmetric aryl ketones and of ambient-temperature molten salts of imidazole', *Synthesis* 9 (2000) 1253-1258
- [6] R. S. Varma, V. V. Namboodiri, 'An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves', *Chem. Commun.* 7 (2001) 643-644
- [7] H. Waffenschmidt, P. Wassercheid, 'Ionic liquids into regioselective, platinumcatalysed hydroformylation', *J. Mol. Catal. A: Chemical* 164 (2000) 61-67
- [8] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J. A. Andersen, 'Clean catalysis with ionic solvents—phosphonium tosylates for hydroformylation', *Chem. Commun.* 21 (1998) 2341-2342
- [9] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, 'Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt<sub>x</sub>Cl<sub>[3-x]</sub> (x = 0, 1) ionic liquids', *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1149-1155
- [10] B. Gilbert, Y. Chauvin, H. Olivier, F. DiMarco-van Tiggelen, 'Disproportionation of polynuclear chloroethylaluminate anions in acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloride—AlEtCl<sub>2</sub> molten salts in the presence of a hydrocarbon phase', *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 23 (1995) 3867-3871
- [11] S. D. Williams, J. P. Schoebrechts, J. C. Selkirk, G. Mamantov, 'A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates', *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2218-2219
- [12] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, 'Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents', *Chemtech.* 25 (1995) 26-30
- [13] G. W. Parshall, 'Catalysis in Molten Salt Media', *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8716 -8719



- [14] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, 'Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquid', *Chem. Commun.* 13 (1992) 965-967
- [15] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. DeLong, D. Haworth, 'Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate-model for room-temperature molten-salts', *Chem. Commun.* 3 (1994) 299-300
- [16] B. Ellis, WO 96/18459 (to BP Chemicals Limited, UK), *Chem. Abstr.* 125 (1996) 114635
- [17] N. L. Lancaster, T. Welton, G. B. Young, 'Quality aspects and other questions', *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2001) 2267-2270
- [18] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, 'Molecular states of water in room temperature ionic liquids', *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5192-5200
- [19] J. Fuller, R. T. Carlin, 'Facile preparation of tetrafluoroborate and trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquids', *Proc. Electrochem. Soc.* 98 (1999) 227-230
- [20] P. Wasserscheid, W. Keim, 'Ionic liquids - "New solutions" for transition metal catalysis,' *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 3772-3789
- [21] S. I. Lall, D. Mancheno, S. Castro, V. Behaj, J. L. I. Cohen, R. Engel, 'Polycations. Part X. LIPs, a new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts', *Chem. Commun.* 24 (2000) 2413-2414
- [22] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, 'Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye Nile red', *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000) 591-595
- [23] R. Hagiwara, Y. Ito, 'Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions', *J. Fluorine Chem.* 105 (2000) 221-227
- [24] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, 'Ionic liquids', *Clean Products and Processes* 1 (1999) 223-236
- [25] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, 'Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation', *Green Chem.* 3 (2001) 156-164
- [26] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwan, 'Thermal properties of imidazolium ionic liquids', *Thermochim. Acta* 357-358 (2000) 97-102
- [27] S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M. L. Saboungi, L. A. Curtiss, 'Technological and scientific issues of room temperature molten salts', *Plasmas & Ions* 2 (1999) 91-105
- [28] Y. Chenfeng, L. Weimin, C. Yunxia, Y. Laigui, 'Room temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant', *Chem. Commun.* 21 (2001) 2244-2245
- [29] C. M. Gordon, 'New developments in catalysis using ionic liquids', *Appl. Catal. A. General* 222 (2001) 101-107

- [30] T. A. Zawodzinski, R. A. Osteryoung, 'Oxide and hydroxide species formed on addition of water in ambient-temperature chloroaluminate melts: an  $^{17}\text{O}$ -NMR study', *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2842-2847
- [31] M. Ma, K. E. Johnson, in 'Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts', en C. L. Hussey, D. S. Newman, G. Mamantov, Y. Ito (Eds.), The Electrochemical Society: Pennington NJ 94-13 (1994) 179-186
- [32] A. J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, 'Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion', *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8858-8864
- [33] S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, 'The cybotactic region surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: effects of temperature and added carbon dioxide', *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9663-9668
- [34] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, 'Ionic liquid for clean technology', *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275-2287
- [35] D. Swartling, L. Ray, S. Compton, D. Ensor, 'Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters', *Bull. Biochem. Biotechnol.* 13 (200) 1-7
- [36] M. Koel, 'Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation', *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 49 (2000) 145-155
- [37] S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, A. Samanta, 'How polar are room temperature ionic liquids?', *Chem. Commun.* 5 (2001) 413-414
- [38] D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, 'Reaction kinetics in ionic liquids: pulse radiolysis studies of 1-butyl-3-methylimidazolium salts', *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 7607-7614
- [39] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, 'Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes', *J. Chem. Soc.* 2 (2001) 433-435
- [40] R. A. Sheldon, 'Catalytic reactions in ionic liquids', *Chem. Commun.* 23 (2001) 2399-2407
- [41] J. L. Anthony, E. J. Magnin, J. F. Brennecke, 'Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water', *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10942-10949
- [42] S. V. Dzyuba, A. Bartsch, 'New room-temperature ionic liquids with  $\text{C}_2$ -symmetrical imidazolium cations', *Chem. Commun.* 16 (2001) 1466-1467
- [43] R. Irimescu, K. Kato, 'Investigation of ionic liquids as reaction media for enzymatic enantioselective acylation of amines', *J. Mol. Catal.* 30 (2004) 189-194
- [44] D. Coleman, N. Gathergood, 'Biodegradation studies of ionic liquids', *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 600-63
- [45] M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, 'Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability', *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1383-1403

- [46] M. Álvarez-Guerra, A. Irabien, 'Design of ionic liquids: an ecotoxicity (*Vibrio fischeri*) discrimination approach', *Green Chem.* 13 (2011) 1507-1516
- [47] K. M. Docherty, C. F. Jr. Kulpa, 'Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids', *Green Chem.* 7 (2005) 185-189
- [48] G. L. Ellman, D. K. Courtney, V. Andres, R. M. Featherstone, 'A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity', *Biochem. Pharmacol.* 7 (1961) 88-95
- [49] F. Onorati, M. Mecozzi, 'Effects of two diluents in the Microtox® toxicity bioassay with marine sediments', *Chemosphere* 54 (2004) 679-687
- [50] J. Arning, S. Stolte, A. Bösch, F. Stock, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, 'Qualitative and quantitative structure activity relationships for the inhibitory effects of cationic head groups, functionalised side chains and anions of ionic liquids on Acetylcholinesterase', *Green Chem.* 10 (2008) 47-58
- [51] A. P. De los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, M. Rubio, D. Gómez, G. Villora, 'On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 233-238
- [52] L. Ropel, L. S. Belveze, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, 'Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids', *Green Chem.* 7 (2005) 83-90
- [53] D. A. Lide, 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', 85th edn., CRC Press, Cleveland, OH, 2004
- [54] K. L. E. Kaiser, V. S. Palabrica, 'Photobacterium Phosphoreum toxicity data index', *Water Qual. Res. J. Can.* 26 (1991) 361-431
- [55] J. A. Ortuño, M. Cuartero, M. S. García, M. I. Albero, 'Response of an ion-selective electrode to butylmethylimidazolium and other ionic liquid cations. Applications in toxicological and bioremediation studies', *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5598-5603
- [56] M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholtz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, 'The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery', *Green Chem.* 9 (2007) 1198-1207
- [57] J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, 'Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio Fischeri* and WST-1 cell viability assays', *Ecotox. Environ. Saf.* 58 (2004) 396-404

- [58] M. Ishiyama, H. Tominaga, M. Shiga, K. Sasamoto, Y. Ohkura, K. Ueno, M. Watanabe, 'Novel cell proliferation and cytotoxicity assays using a tetrazolium salt that produces a water-soluble formazan dye', *In Vitro Toxicol.* 8 (1995) 187-190
- [59] M. Stasiewicz, E. Mulkiwicz, R. Tomczak-Wandzel, J. Kumirska, E.M. Siedlecka, M. Goebowski, J. Gajdus, M. Czerwicka, P. Stepnowski, 'Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level', *Ecotox. Environ. Saf.* 71 (2008) 157-165
- [60] T. Mossman, 'Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays', *J. Immunol. Methods* 65 (1983) 55-63
- [61] V. Jaitely, A. Karatas, A. T. Florence, 'Water-immiscible room temperature ionic liquids (RTILs) as drug reservoirs for controlled release', *Int. J. Pharm.* 354 (2008) 168-173
- [62] R. F. M. Frade, A. A. Rosatella, C. S. Marques, L. C. Branco, P. S. Kulkarni, N. M. M. Mateus, C. A.M. Afonso, C. M. M. Duarte, 'Toxicological evaluation on human colon carcinoma cell line (CaCo-2) of ionic liquids based on imidazolium, guanidinium, ammonium, phosphonium, pyridinium and pyrrolidinium cations', *Green Chem.* 11 (2009) 1660-1665
- [63] R. Boluda, J. F. Quintanilla, J. A. Bonilla, E. Sáez, M. Gamón, 'Application of the Microtox® test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain)', *Chemosphere* 46 (2002) 355-369
- [64] J. W. Lin, Y. F. Chao, S. F. Weng, 'Nucleotide sequence of the LuxC gene encoding fatty acid reductase of the lux operon from *Photobacterium leiognathi*', *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 191(1993) 314-318
- [65] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, E. J. Maginn, 'Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling', *Green Chem.* 8 (2006) 82-90
- [66] M. W. Toussaint, T. R. Sheed, D. Van, W. H. A. Schalie, 'Comparison of standard acute toxicity tests with rapid-screening toxicity tests', *Environ. Toxicol. Chem.* 14 (1995) 907-915
- [67] M. Weideborg, E. A. Vik, G. D. Øfjord, O. Kjønne, 'Comparison of three marine screening tests and four Oslo and Paris commission procedures to evaluate toxicity of offshore chemicals', *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (1997) 384-389
- [68] M. I. Arufe, J. Arellano, M. J. Moreno, C. Sarasquete, 'Toxicity of a commercial herbicide containing terbutryn and triasulfuron to seabream (*Sparus Aurata* L.) larvae: a comparison with the Microtox® test', *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59 (2004) 209-216

- [69] D. J. W. Blum, R. E. Speece, 'Determining chemical toxicity to aquatic species', *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 284-293
- [70] H. F. Chen, S. S. Q. Hee, 'Ketone EC50 values in the Microtox test', *Ecotox. Environ. Saf.* 30 (1995) 120-123
- [71] J. M. Ribo, K. L. E. Kaiser, 'Effects of selected chemicals to photo-luminescent bacteria and their correlations with acute and sublethal effects on other organisms', *Chemosphere* 12 (1983) 1421-1442
- [72] Y. H. Zhao, Y. B. He, L. S. Wang, 'Predicting toxicities of substituted aromatic hydrocarbons to fish by *Daphnia Magna* or *Photobacterium Phosphoreum*', *Toxicol. Environ. Chem.* 51 (1995) 191-195
- [73] N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. Scammells, 'Biodegradable ionic liquids. Part I. Concept, preliminary targets and evaluation', *Green Chem.* 6 (2004) 166-175
- [74] P. Luis, A. Garea, A. Irabien, 'Quantitative structure–activity relationships (QSARs) to estimate ionic liquids ecotoxicity EC50 (*Vibrio fischeri*)', *J. Molecular Liquids* 152 (2010) 28-33
- [75] S. P. M. Ventura, C. S. Marques, A. A. Rosatella, C. A. M. Afonso, F. Goncalves, J. A. P. Coutinho, 'Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria', *Ecotox. Environ. Saf.* 76 (2012) 162-168
- [76] R. J. Bernot, M. A. Brueseke, M. A. Evans-White, G. A. Lamberti, 'Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia Magna*', *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 87-92
- [77] C. Pretti, C. Chiappe, D. Pieraccini, M. Gregori, F. Abramo, G. Monni, L. Intorre, 'Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio Rerio*)', *Green Chem.* 8 (2006) 238-240
- [78] M. Yu, S. H. Wang, Y. R. Luo, Y. W. Han, X. Y. Li, B.J. Zhang, J. J. Whang, 'Effects of the 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids on the antioxidant defense system of *Daphnia Magna*', *Ecotox. Environ. Saf.* 72 (2009) 1798-1804
- [79] M. M. Bailey, M. B. Townsend, P. L. Jernigan, J. Sturdivant, W. L. Hough-Troutman, J. F. Rasco, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, R. D. Hood, 'Developmental toxicity assessment of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in CD-1 mice', *Green Chem.* 10 (2008) 1213-1217
- [80] M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, 'Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicity', *Green Chem.* 7 (2005) 9-14
- [81] N. Gathergood, P. J. Scammells, M. T. Garcia, 'Biodegradable ionic liquids. Part III. The first readily biodegradable ionic liquids', *Green Chem.* 8 (2006) 156-160

- [82] S. T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, 'Solvents from bio-renewable sources: ionic liquids based on fructose', *Organic Letters* 5 (2003) 2513-2515
- [83] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, 'Enhancement of activity and selectivity in lipase-catalyzed transesterification in ionic liquids by the use of additives', *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 882-887
- [84] S. Zhu, R. Chen, Y. Wu, Q. Chen, X. Zhang, Z. Yu, 'A Mini-review on greenness of ionic liquids', *Chem. Biochem. Eng. Q.* 23 (2009) 207-211
- [85] A. Romero, 'Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas', *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.* 102 (2008) 79-90
- [86] A. R. Toral, A. P. de los Ríos, F. J. Hernández, M. H. A. Janssen, R. Schoevaart, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, 'Cross-linked *Candida Antarctica* lipase B is active in denaturing ionic liquids', *Enzyme Microb. Technol.* 40 (2007) 1095-1099
- [87] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, A. E. Peña, C. Martínez, S. Sánchez, L. J. Lozano, J. I. Moreno, C. Godínez, 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 605-608
- [88] F. J. Hernández, A. P. de los Ríos, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, 'A new recirculating enzymatic membrane reactor for ester synthesis in ionic liquid/supercritical carbon dioxide biphasic systems', *Appl. Catal. B-Environ.* 67 (2006) 121-126
- [89] J. F. Wishart, 'Energy applications of ionic liquids', *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 956-961
- [90] R. Vijayaraghavan, M. Surianarayanan, D. R. MacFarlane, 'Ionic Liquids as Moderators in Exothermic Polymerization Reactions', *Angew Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5363-5366
- [91] H. Matsui, K. Okada, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, R. Kawano, M. Watanabe, 'Application of an ionic liquid-based electrolyte to a 100 mm x 100 mm sized dye-sensitized solar cell', *J. Photochem. Photobio. A Chem.* 164 (2004) 129-135
- [92] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, 'The application of room temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell', *Chem. Lett.* 1 (2001) 26-27
- [93] M. E. Van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes, 'Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids', *Thermochim. Acta* 425 (2005) 181-188
- [94] I. Perissi, U. Bardi, S. Caporali, A. Fossati, A. Lavacchi, 'Ionic liquids as diathermic fluids for solar trough collectors' technology: a corrosion study', *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 92 (2008) 510-517
- [95] D. López-González, J. L. Valverde, P. Sánchez, L. Sánchez-Silva, 'Characterization of different heat transfer fluids and degradation study by using a pilot plant device operating at real conditions', *Energy* 54 (2013) 240-250

- [96] J. Liu, F. Wang, L. Zhang, X. Fang, Z. Zhang, 'Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing graphene as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications', *Renew. Energy* 63 (2014) 519-523
- [97] A. García, R. González, A. Hernández-Battez, J. L. Viesca, R. Monge, A. Fernández-González, M. Hadfield, 'Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel–steel contacts', *Tribol. Int.* 72 (2014) 42-50
- [98] A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, 'Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel–aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature', *Wear* 261 (2006) 347-359
- [99] M. D. Bermúdez, A-E. Jiménez, J. Sanes, F-J. Carrión, 'Ionic liquids as advanced lubricant fluids', *Molecules* 14 (2009) 2888-2908
- [100] B. S. Phillips, J. S. Zabinski, 'Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment', *Tribol. Lett.* 17 (2004) 533-541
- [101] B. A. Omotowa, B. S. Phillips, J. S. Zabinski, J. M. Shreeve, 'Phosphazene-based ionic liquids: Synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics', *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5466-5471
- [102] L. Ding, T-X. He, Y. Xiong, J-F. Wu, L-G. Chen, G-X. Chen, 'Ionic liquids as novel lubricants', *Prog. Chem.* 22 (2010) 298-308
- [103] C. J. Reeves, S. Garvey, P. L. Menezes, M. Dietz, T. C. Jen, M. R. Lovell, 'Tribological performance of environmentally friendly ionic liquid lubricants', *ASME PROCEEDINGS OF THE ASME/STLE INTERNATIONAL JOINT TRIBOLOGY CONFERENCE, IJTC 2012*, (2013) 355-357
- [104] H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, 'Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants', *Tribol. Int.* 40 (2007) 620-625
- [105] J. Qu, J. J. Truhan, S. Dai, H. Luo, P. J. Blau, 'Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives', *Tribol. Lett.* 22 (2006) 207-214
- [106] B. Yu, D. G. Bansal, J. Qu, X. Sun, H. Luo, S. Dai, P. J. Blau, B. G. Bunting, G. Mordukhovich, D. J. Smolenski, 'Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives'
- [107] V. Totolin, I. Minami, C. Gabler, J. Brenner, N. Dörr, 'Lubrication mechanism of phosphonium phosphate ionic liquid additive in alkylborane–imidazole complexes', *Tribol. Lett.* 53 (2014) 421-432
- [108] B. M. Weber, J. J. Harynuk, 'Gas chromatographic retention of alkyl phosphates on ionic liquid stationary phases', *J. Chromatogr. A* 1271 (2013) 170-175

- [109] L. Z. Qiao, K. Lu, M. L. Qi, R. N. Fu, 'Novel guanidinium-based ionic liquids as stationary phases for capillary gas chromatography', *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 1133-1136
- [110] L. Qiao, K. Lu, M. Qi, R. Fu, 'Separation performance of guanidinium-based ionic liquids as stationary phases for gas chromatography', *J. Chromatogr. A* 1276 (2013) 112- 119
- [111] J. González-Álvarez, D. Blanco-Gomis, P. Arias-Abrodo, D. Díaz-Llorente, N. Ríos-Lombardía, E. Busto, V. Gotor-Fernández, M. D. Gutiérrez-Álvarez, 'Polymeric imidazolium ionic liquids as valuable stationary phases in gas chromatography: Chemical synthesis and full characterization', *Anal. Chim. Acta* 721 (2012) 173-181
- [112] C. Cagliero, C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, B. Sgorbini, P. Rubiolo, 'Room temperature ionic liquids: New GC stationary phases with a novel selectivity for flavor and fragrance analyses', *J. Chromatogr. A* 1268 (2012) 130-138
- [113] H-Y. Zhu, X-B. Lu, Y-Z. Tian, J-P. Chen, 'Phosphonium ionic liquids as stationary phases in gas chromatography', *Chin. J. Anal. Chem.* 38 (2010) 1003-1006
- [114] Y. Tang, A. Sun, R. Liu, Y. Zhang, 'Simultaneous determination of fangchinoline and tetrandrine in *Stephania tetrandra* S. Moore by using 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the RP-HPLC mobile phase additives', *Anal. Chim. Acta* 767 (2013) 148-154
- [115] M. Bian, Z. Zhang, H. Yin, 'Effects and mechanism characterization of ionic liquids as mobile phase additives for the separation of matrine-type alkaloids by liquid chromatography', *J. Pharma. Biomed. Anal.* 58 (2012) 163-167
- [116] X. Xiao, L. Zhao, X. Liu, S. Jiang, 'Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography. Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids', *Anal. Chim. Acta* 519 (2004) 207-211
- [117] J-F. Liu, Y-G. Chi, G-B Jiang, C. Tai, J-F. Peng, J-T. Hu, 'Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography', *J. Chromatogr. A* 1026 (2004) 143-147
- [118] X. Mu, L. Qi, H. Zhang, Y. Shen, J. Qiao, H. Ma, 'Ionic liquids with aminoacids as cations: Novel chiral ligands in chiral ligand-exchange capillary electrophoresis', *Talanta* 97 (2012) 349-354
- [119] Y. Xu, E. Wang, 'Ionic liquids used in and analyzed by capillary and microchip electrophoresis', *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4817-4823
- [120] M. Borissova, K. Palk, M. Koel, 'Micellar electrophoresis using ionic liquids', *J. Chromatogr. A* 1183 (2008) 192-195
- [121] X. Liu, R. Fu, M. Li, L-P. Guo, L. Yang, 'Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with capillary electrophoresis to determine drugs of abuse in urine', *Chin. J. Anal. Chem.* 41(2013) 1919-1922



- [122] F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, R. Álvarez, J. A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969
- [123] D. W. Armstrong, L-K. Zhang, L. He, M. L. Gross, 'Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry', *Anal. Chem.* 73 (2001) 3679-3686
- [124] P. K. Martinelango, J. L. Anderson, P. K. Dasgupta, D. W. Armstrong, R. S. Al-Horr, R. W. Slingsby, 'Gas-phase ion association provides increased selectivity and sensitivity for measuring perchlorate by mass spectrometry', *Anal. Chem.* 77 (2005) 4829-4835
- [125] K. Shimojo, M. Goto, 'Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes', *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039-5044
- [126] K. Nakashima, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, 'Comb-shaped poly(ethylene glycol)-modified subtilisin Carlsberg is soluble and highly active in ionic liquids', *Chem. Comm.* 34 (2005) 4297-4299
- [127] A. E. Visser, R. P. Swatloski, S. T. Griffin, D. H. Hartman, R. D. Rogers, 'Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids', *Separ. Sci. Technol.* 36 (2001) 785-804
- [128] H. M. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, 'Solvent extraction of Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted Crown ethers', *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773-2779
- [129] R. Germani, M. V. Mancini, G. Savelli, N. Spreti, 'Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect', *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 1767-1769
- [130] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction', *J. Memb. Sci.* 293 (2007) 73-80
- [131] W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt, 'Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds', McGraw Hill, New York (1982)
- [132] P. E. Liley, R. C. Reid, E. Buck, 'Physical and Chemical Data', en R. H. Perry, D. Green (Eds.), 'Perry's Chemical Engineers' Handbook', McGraw Hill Book Co., Singapore (1984) 98
- [133] N. N. Li, 'Liquid surfactant membranes', U.S. Patent No. 3 410794 (1968)
- [134] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, R. L. Bruening, 'Emulsion and supported liquid membranes', en T. Araki, H. Tsukube, 'Liquid Membranes: Chemical Applications', CRC Press (1990) Florida

- [135] J. E. Johnson, 'Spiral wound element with improved feed space', US Patent 6881336 (2005)
- [136] Commodore Separation Technologies, Inc., [http://www.business.com/directory/energy\\_and\\_environment/waste\\_management/commodore\\_separation\\_technologies\\_inc/](http://www.business.com/directory/energy_and_environment/waste_management/commodore_separation_technologies_inc/)
- [137] R. Bloch, 'Hydrometallurgical separations by solvent membranes', en J. E. Flynn (Ed.), 'Membrane Science and Technology', Plenum Press, Nueva York, EEUU (1970)
- [138] R. Anil Kumar, F. Hadad, F. J. Alguacil, A. M. Sastre, 'Comparative performance of non-dispersive solvent extraction using a single module and the integrated membrane process with two hollow fiber contactors', *J. Membr. Sci.* 248 (2004) 1-14
- [139] N. Tbeur, T. Rhlalou, M. Hlaïbi, D. Langevin, M. Métayer, J. F. Verchère, 'Molecular recognition of carbohydrates by a resorcinarene. Selective transport of alditols through a supported liquid membrane', *Carbohydr. Research.* 329 (2000) 409-422
- [140] M. Barboiu, C. Guizard, C. Luca, N. Hovnanian, J. Palmeri, L. Cot, 'Facilitated transport of organics of biological interest: II. Selective transport of organic acids by macrocyclic fixed site complexant membranes', *J. Membr. Sci.* 174 (2000) 277-286
- [141] M. Shamsipur, S. Y. Kazemi, K. Niknam, H. Sharghi, 'A new PVC-membrane sensor based on thia-substituted macrocyclic diamide for selective potentiometric determination of silver ion', *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (2002) 53-58
- [142] S. Happel, R. Streng, P. Vater, W. Ensinger, 'Sr/Y separation by supported liquid membranes based on nuclear track microfilters', *Radiat. Measur.* 36 (2003) 761-766
- [143] J. D. Clark, B. Han, A. S. Bhowan, S. R. Wickramasinghe, 'Amino acid resolution using supported liquid membranes', *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 201-211
- [144] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, 'Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane', *J. Hazar. Mater.* 131 (2005) 146-152
- [145] M. Matsumoto, Y. Inomoto, K. Kondo, 'Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids', *J. Membr. Sci.* 246 (2004) 77-81
- [146] M. Teramoto, Y. Sakaida, S. S. Fu, N. Ohnishi, H. Matsuyama, T. Fukui, K. Arai, 'An attempt for the stabilization of supported liquid membrane', *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 137-142
- [147] A. J. B. Kemperman, D. Bargeman, T. Boomgaard, H. Strathmann, 'Stability of supported liquid membranes: state of the art', *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996) 2733-2762

- [148] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios, G. Villora, 'Understanding the influence of the ionic liquid composition and the surrounding phase nature on the stability of supported ionic liquid membranes', *AIChE J.* 58 (2012) 583-590
- [149] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, L. J. Lozano, C. Godínez, 'Supported Ionic Liquid Membranes: Preparation, Stability and Applications' en A. Mohammad, Inamuddin (Eds.) 'Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids' Springer (2012) 275-288
- [150] L. C. Branco, J. G. Crespo, C. A. M. Afonso, 'Studies of the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as a novel supported liquid membranes', *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3865-3871
- [151] T. Welton, 'Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis', *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071-2083
- [152] L. A. Blanchard, J. F. Brenneke, 'Recovery of organic products from ionic liquids using supercritical carbon dioxide', *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 287-292
- [153] R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. M. Reis, J. G. Crespo, 'Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanism', *J. Membr. Sci.* 242 (2004) 197-209
- [154] R. Fortunato, C. A. M. Afonso, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón, J. G. Crespo, 'Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy', *J. Membr. Sci.* 256 (2005) 216-223
- [155] R. Fortunato, L. C. Branco, C. A. M. Afonso, J. Benavente, J. G. Crespo, 'Electrical impedance spectroscopy characterization of supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 42-49
- [156] M. Regel-Rosocka, K. Materna, 'Ionic liquids for separation of metal ions and organic compounds from aqueous solutions', en A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández (Eds.) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2013) 153-188
- [157] A. I. Pratiwi, M. Matsumoto, 'Separation of organic acids through liquid membranes containing ionic liquids', en A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández (Eds.) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2013) 189-206
- [158] K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, 'Separation of gases using membranes containing ionic liquids', en A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández (Eds.) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2013) 261-274
- [159] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, L. J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Anzola, C. Godínez, F. Tomás-Alonso, J. Quesada-Medina, 'On the selective separation of

- metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 469-481
- [160] L. C. Branco, J. G. Crespo, C. A. M. Afonso, 'High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids', *Angew Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2771-2773
- [161] P. Scovazzo, J. Kieft, D. A. Finan, C. Koval, D. DuBois, R. Noble, 'Gas separations using non-hexafluorophosphate anion supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 238 (2004) 57-63
- [162] L. A. Blanchard, Z. Gu, J. F. Brennecke, 'High pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems', *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2437-2444
- [163] J. L. Anthony, E. J. Magnin, J. F. Brennecke, 'Gas solubilities in 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in ionic liquids: industrial applications to green chemistry', en R. D. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), *AS Symposium Series 818* (2002) 260-269
- [164] J. A. Ortuño, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, 'Ion-selective electrodes based on ionic liquids' en A. Pérez de los Ríos, F.J. Hernández Fernández (Eds) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 275-300
- [165] U. Fiedler, J. Ruzicka, 'Selectrode - the universal ion-selective electrode: Part VII. A valinomycin-based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system', *Anal. Chim. Acta.* 67 (1973) 179-193
- [166] R. D. Armstrong, G. Horvai, 'Properties of PVC based membranes used in ion-selective electrodes', *Electrochim. Acta.* 34 (1990) 1-7
- [167] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, 'Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists', Springer (1981)
- [168] K. F. J. Heinrich, 'Electron Beam X-ray Microanalysis', Van Nostrand Reinhold (1981)
- [169] R. P. Buck, E. Lindner, 'Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2527-2536
- [170] M. Dole, 'The early history of the development of the glass electrode for pH measurements', *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 134
- [171] W. G. Hines, R. de Levie, 'The early development of electronic pH meters', *J. Chem. Educ.* 87 (2010) 1119-1280
- [172] Z. Stefanac, W. Simon, 'In-Vitro-verhalten von makrotetroliden in membranen als grundlage fur hochselektive kationenspezifische elektrodensysteme chimia', *Chimia* 20 (1966) 436

- [173] P. Bühlmann, L. D. Chen, 'Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes', en P. A. Gale, J. W. Steed (Eds.) 'Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials', John Wiley & Sons, Ltd. (2012) 2539-2579
- [174] H. James, G. Carmack, H. Freiser, 'Coated wire ion selective electrodes', *Anal. Chem.* 44 (1972) 856-857
- [175] Commission on Analytical Nomenclature, 'Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes (RECOMMENDATIONS 1975)', *Pure Appl. Chem.* 48 (1976) 127-132
- [176] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, 'Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part I. Inorganic cations (technical report)', *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1851-2082
- [177] Y. Umezawa, K. Umezawa, P. Bühlmann, N. Hamada, H. Aoki, J. Nakanishi, M. Sato, K. P. Xiao, Y. Nishimura, 'Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part II. Inorganic anions (IUPAC technical report)', *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 923-994
- [178] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, N. Hamada, 'Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part III. Organic ions (IUPAC technical report)', *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 995-1099
- [179] C. Coll, R. H. Labrador, R. Martínez-Máñez, J. Soto, F. Sancenón, M. J. Seguí, E. Sánchez, 'Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes', *Chem. Comm.* 24 (2005) 3033-3035
- [180] N. V. Shvedene, D. V. Chernyshov, M. G. Khrenova, A. A. Formanovsky, V. E. Baulin, I. V. Pletnev, 'Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes', *Electroanal.* 18 (2006) 1416-1421
- [181] M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, 'Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction', *Chem. Comm.* 20 (2001) 2124-2125
- [182] S. V. Smirnova, I. I. Torocheshnikova, A. A. Formanovsky, I. V. Pletnev, 'Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6', *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 1369-1375
- [183] J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, 'Ionic liquid-polymer gel electrolytes', *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 67-70
- [184] A. Noda, M. Watanabe, 'Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts', *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1265-1270
- [185] M. P. Scott, M. Rahman, C. S. Brazel, 'Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA', *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1947-1953

- [186] K. Wojciechowski, M. Kucharek, W. Wróblewski, P. Warszynski, 'On the origin of the Hofmeister effect in anion-selective potentiometric electrodes with tetraalkylammonium salts', *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 204-211
- [187] A.V. Kopytin, E. N. Pyatova, A. F. Zhukov, Yu. A. Politov, K. E. German, A. Yu. Tsivadze, 'Ion-selective sensors for determining  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  with membranes based on the ionic liquid tetradecylphosphonium dicyanoaurate', *J. Anal. Chem.* 63 (2008) 888-890
- [188] B. Peng, J. Zhu, X. Liu, Y. Qin, 'Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer', *Sensor Actuat. B-Chem.* 133 (2008) 308-314
- [189] N. V. Shvedene, D. V. Chernyshev, Yu. P. Gromova, M. Yu. Nemilova, I. V. Pletnev, 'Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes', *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 861-865
- [190] R. Gourishetty, A. M. Crabtree, W. M. Sanderson, R. D. Johnson, 'Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: effect of ionic liquid anion on observed response', *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3025-3033
- [191] A. V. Kopytin, K. Yu. Zhizhina, Yu. I. Urusovb, V. N. Mustyatsaa, Yu. V. Kokunova, N. T. Kuznetsova, 'Potentiometric sensors with membranes based on ionic liquid tetradecylammonium triethylammonio-closo-dodecaborate', *J. Anal. Chem.* 67 (2012) 168-171
- [192] T. Kakiuchi, 'Electrochemical aspects of ionic-liquid|water two-phase systems', *Anal. Chem.* 79 (2007) 6442-6449
- [193] D. V. Chernyshov, V. M. Egorov, N. V. Shvedene, I. V. Pletnev, 'Low-melting ionic solids: versatile materials for ion-sensing devices', *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 2055-2059
- [194] N. V. Shvedene, S. A. Krasnov, M. Yu. Nemilova, A. V. Grigoreva, K. M. Sotnezova, I. V. Pletnev, 'Ionic liquids with an anion of n-lauroyl sarcosinate in membranes of ion-selective electrode', *J. Anal. Chem.* 67 (2012) 834-841
- [195] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, 'Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics', *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083-3132
- [196] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, 'Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors', *Chem. Rev.* 98 (1998) 1593-1688
- [197] P. Bühlmann, L. D. Chen, 'Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes', en P. A. Gale, J. W. Steed (Eds.), 'Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials', John Wiley & Sons, Ltd. (2012) 2539-2579.

- [198] A. Sathyapalan, A. Zhou, T. Kar, F. Zhou, H. Su, 'A novel approach for the design of a highly selective sulfate-ion-selective electrode', *Chem. Commun.* 3 (2009) 325-327
- [199] M. R. Ganjali, M. H. Eshraghi, S. Ghadimi, S. M. Moosavi, M. Hosseini, H. Haji-Hashemi, P. Norouzi, 'Novel chromate sensor based on MWCNTs/Nanosilica/Ionic Liquid/Eu Complex/Graphite as a new nano-composite and its application for determination of chromate ion concentration in waste water of chromium electroplating', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 739-748
- [200] F. Faridbod, M. R. Ganjali, M. Hosseini, P. Norouzi, 'Permanganate selective nano-composite electrode', *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 1927-1936
- [201] M. R. Ganjali, Z. Rafiei-Sarmazdeh, T. Poursaberi, S. J. Shahtaheri, P. Norouzi, 'Dichromate ion-selective sensor based on functionalized SBA-15/Ionic Liquid/MWCNTs/Graphite', *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 1908-1916
- [202] P. Norouzi, M. R. Ganjali, F. Faridbod, S. J. Shahtaheri, H. A. Zamani, 'Electrochemical anion sensor for monohydrogen phosphate based on nano-composite carbon paste', *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2633-2642
- [203] N. Nishi, H. Murakami, Y. Yasui, T. Kakiuchi, 'Use of highly hydrophobic ionic liquids for ion-selective electrodes of the liquid membrane type', *Anal. Sci.* 24 (2008) 1315-1320
- [204] M. R. Ganjali, T. Poursaberi, M. Khoobi, A. Shafiee, M. Adibi, M. Pirali-Hamedani, P. Norouzi, 'Copper nano-composite potentiometric sensor', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 717-726
- [205] C. Wardak, J. Lenik, 'Application of ionic liquid to the construction of Cu(II) ion-selective electrode with solid contact', *Sensor Actuat. B-Chem.* 189 (2013) 52-59
- [206] C. Wardak, 'Ionic liquids as new lipophilic additives to the membrane of lead ion-selective electrodes with solid contact', *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 735-748
- [207] M. F. Al-Asousi, A. H. Bu-Olayan, A. F. Shoukry, 'Atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy of lead(II) membrane electrode based on dithiodibenzoic acid as ionophore', *Electroanal.* 24 (2012) 224-228
- [208] A. Afkhami, H. Bagheri, A. Shirzadmehr, H. Khoshshafar, P. Hashemia, 'A potentiometric sensor for Cd<sup>2+</sup> based on carbon nanotube paste electrode constructed from room temperature ionic liquid, ionophore and silica nanoparticles', *Electroanal.* 24 (2012) 2176-2185
- [209] C. Wardak, 'A comparative study of cadmium ion-selective electrodes with solid and liquid inner contact', *Electroanal.* 24 (2012) 85-90

- [210] H. Khani, M. K. Rofouei, P. Arab, V. K. Gupta, Z. Vafaei, 'Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: application to potentiometric monitoring of mercury ion(II)', *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 402-409
- [211] M. R. Ganjali, T. Alizadeh, F. Azimi, B. Larjani, F. Faridbod, P. Norouzi, 'Bio-mimetic ion imprinted polymer based potentiometric mercury sensor composed of nano-materials', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 5200-5208
- [212] M. F. Al-Asousi, A. F. Shoukry, A. H. Bu-Olayan, 'Halogen-free ionic liquid as an additive in zinc(II)-selective electrode: surface analyses as correlated to the membrane activity', *Talanta* 94 (2012) 184-188
- [213] M. R. Ganjali, S. Aghabalazadeh, M. Rezapour, M. Hosseini, P. Norouzi, 'La<sup>3+</sup> carbon nanotube (CNT) based electrode using a new (1-[(2-[2-(2-hydroxy-1-naphthyl)-3-(2-[(E)-1-(2-hydroxy-1-naphthyl)methylidene]amino)ethyl]-1-imidazolidinyl)ethyl] imino)methyl]-2-naphthol)', *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1743-1753
- [214] M. R. Ganjali, H. Khoshshafar, A. Shirzadmehr, M. Javanbakht, F. Faridbod, 'Improvement of carbon paste ion selective electrode response by using room temperature ionic liquids (RTILs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)', *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 435-443
- [215] A. Afkhami, T. Madrakian, A. Shirzadmehr, M. Tabatabaee, H. Bagheri, 'New Schiff base-carbon nanotube-nanosilica-ionic liquid as a high performance sensing material of a potentiometric sensor for nanomolar determination of cerium(III) ions', *Sensor Actuat. B-Chem.* 174 (2012) 237-244
- [216] M. R. Ganjali, H. Khoshshafar, F. Faridbod, A. Shirzadmehr, M. Javanbakht, P. Norouzi, 'Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) and Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) as modifiers for improvement of carbon paste ion selective electrode response; a comparison study with PVC membrane', *Electroanal.* 21 (2009) 2175 - 2178
- [217] F. Faridbod, H. A. Zamani, M. Hosseini, M. Pirali-Hamedani, M. R. Ganjali, P. Norouzi, 'Praseodymium selective carbon paste electrode based on carbon nanotubes and ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3694-3703
- [218] M. R. Ganjali, M. Hosseini, M. Pirali-Hamedani, H. L. Zamani, 'MWCNT-NH<sub>2</sub>/Nanosilica/RTIL/Ionophore nanocomposite carbon paste electrode for Nd(III)', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2808-2817
- [219] P. Norouzi, M. Hosseini, M. R. Ganjali, M. Rezapour, M. Adibi, 'A nano-composite modified carbon paste europium(III) sensor', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2012-2021
- [220] M. R. Ganjali, H. Ganjali, M. Hosseini, P. Norouzi, 'A novel nano-composite Tb<sup>3+</sup> carbon paste electrode', *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 967-977



- [221] F. Faridbod, M. R. Ganjali, B. Larijani, P. Norouzi, 'Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and room temperature ionic liquids (RTILs) carbon paste Er(III) sensor based on a new derivative of dansyl chloride', *Electrochim. Acta* 55 (2009) 234 - 239
- [222] M. R. Ganjali, S. O. Ranaei-Siadat, H. Rashedi, M. Rezapour, P. Norouzi, 'Thulium selective sensor based on nanographene/RTIL/ionophore/graphite', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3684-3693
- [223] M. R. Ganjali, M. Rezapour, S. K. Torkestani, H. Rashedi, P. Norouzi, 'Long-term stable fabrication of a nanocomposite Tm(III) sensor containing nanographene/nanosilica/RTIL/ionophore', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2323-2332
- [224] F. Faridbod, M. R. Ganjali, M. Pirali-Hamedani, P. Norouzi, 'MWCNTs-ionic liquids-ionophore-graphite nanocomposite based sensor for selective determination of ytterbium(III) ion', *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1103-1112
- [225] P. Norouzi, M. Pirali-Hamedani, S. O. Ranaei-Siadat, M. R. Ganjali, 'Nanocomposite carbon paste sensor for selective determination of Lu(III) ion', *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3704-3713
- [226] E. Lindner, R. E. Gyurcsányi, 'Quality control criteria for solid-contact, solvent polymeric membrane ion-selective electrodes', *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 51-68
- [227] M. Zhou, S. Gan, B. Cai, F. Li, W. Ma, D. Han, L. Niu, 'Effective solid contact for ion-selective electrodes: tetrakis(4-chlorophenyl)borate ( $TB^-$ ) anions doped nanocluster films', *Anal. Chem.* 84 (2012) 3480-3483
- [228] R. W. Cattrall, H. Freiser, 'Coated wire ion-selective electrodes', *Anal. Chem.* 43 (1971) 1905-1906
- [229] D. V. Chernyshov, M. G. Khrenova, I. V. Pletnev, N. V. Shvedene, 'Screen-printed ion-selective electrodes covered with membranes containing ionic liquids', *Mend. Comm.* 18 (2008) 88-89
- [230] C. Cristea, E. Bodoki, V. Sima, R. Sandulescu, 'Modified screen printed electrodes for the development of biosensors', en S. Vlad, R.V. Ciupa, A.I. Nicu (Eds.) 'International conference on advancements of medicine and health care through technology', *IFMBE Proceedings* 26 (2009) 89 - 92
- [231] Z. Stanic, S. Girousi, 'Carbon paste electrodes in potentiometry: the state of the art and applications in modern electroanalysis (A review)', *Sensing in Electroanalysis* 6 (2011) 89-128
- [232] Z. Yan, Y. Pei, J. Fan, S. Wang, J. Wang, 'Selective electrodes for  $[PF_6]^-$  and  $[BF_4]^-$  anions based on the associates formed by ionic liquid and cationic dyes', *Mat. Sci. Eng. C* 33 (2013) 356-361

- [233] M. R. Ganjali, A. Karimi, S. J. Shahtaheri, P. Norouzi, 'Determination of clonidine by potentiometry using PVC membrane electrode', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1999-2008
- [234] F. Faridbod, M. Hosseini, M. R. Ganjali, P. Norouzi, 'Potentiometric sensor for determination of clomiphene', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1976-1985
- [235] M. R. Ganjali, B. Larijani, F. Faridbod, P. Norouzi, 'Potentiometric determination of cyclizine by a PVC membrane sensor', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10487-10497
- [236] C. Wardak, '1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as new component of polymeric membrane of lead ion-selective electrode', *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 658-664



# Capítulo 4.

**Respuesta Dinámica de Potencial y  
Estudios SEM-EDX de Membranas  
Poliméricas de Inclusión Basadas en los  
Líquidos Iónicos [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] y  
[C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] hacia los Aniones Cloruro,  
Nitrato, Tiocianato e Ibuprofeno**

---



## 4.1. Introducción

La ciencia y tecnología de membranas ha crecido de forma notable en el mundo, debido al gran número de aplicaciones analíticas e industriales que presentan, así como en procesos de separación y purificación [1]. Tradicionalmente, las membranas con líquidos iónicos se preparan como membranas líquidas soportadas (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs), que consisten en soportes porosos impregnados con líquidos iónicos [2]. Este tipo de membranas ha sido caracterizado y aplicado de forma exhaustiva [3-16].

Han surgido muchos desafíos del uso de membranas basadas en líquidos iónicos, incluyendo cómo mejorar la estabilidad de las mismas buscando la relación óptima entre su material estructural y las condiciones de operación [17]. En este sentido, las SILMs presentan dificultades para su aplicación industrial debido a su falta de estabilidad a largo plazo, que pueden superarse parcialmente usando las denominadas membranas poliméricas de inclusión (Polymeric Inclusion Membranes, PIMs), cuya aplicación en la extracción y transporte de iones metálicos ha sido revisada recientemente [18-24]. Este tipo de membranas, utilizadas tradicionalmente en la construcción de electrodos selectivos de iones, donde son más conocidas como membranas poliméricas plastificadas, han sido caracterizadas [25-27] y muestran una excelente estabilidad y versatilidad.

La potenciometría con electrodos selectivos de iones (Ion-Selective Electrodes, ISEs) es una técnica analítica precisa, rápida, económica y bien establecida, ya que estos electrodos permiten la determinación de especies iónicas a concentraciones relativamente bajas y con una selectividad razonable [28, 29]. Esta técnica se basa en principios de reconocimiento y extracción [30, 31] que permiten su uso en determinaciones clínicas y control de alimentos, entre otros campos [32-35]. Muchos ISEs están compuestos por una membrana polimérica de inclusión construida con una matriz de cloruro de polivinilo (PVC) plastificada con un plastificante externo que incrementa su elasticidad y proporciona un entorno lipofílico en el interior de la membrana que mejora la solubilidad de otros componentes, como ionóforos e intercambiadores lipofílicos [28, 36-41].

La tendencia relativa de un anión a entrar en la membrana se mide en términos del equilibrio de fuerzas entre las afinidades anión-agua y anión-membrana [42]. De esta forma, cuanto más alta es la segunda, mejor es la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión estudiado, lo cual permite establecer una secuencia de selectividad. Según esto, los aniones hidrofílicos proporcionan menor respuesta potenciométrica que los hidrofóbicos, por

lo que para facilitar su determinación se suelen introducir en las membranas compuestos como los ionóforos, que forman fuertes complejos con dichos aniones, y/o intercambiadores aniónicos lipofílicos, que permiten modular la respuesta del sensor mediante el intercambio de los contraiones hidrofílicos de estos aditivos con el anión primario. Entre estos compuestos, son comunes los ionóforos aniónicos formados por poliazacicloalcanos y por compuestos organometálicos, y el cloruro de tridodecilmetilamonio (TDMACl) como intercambiador aniónico [28, 29].

En principio, todas las membranas basadas en líquidos iónicos sufren procesos de intercambio iónico entre uno de los constituyentes del líquido iónico y el ion ensayado presente en la muestra. Esto lleva a cambios en la composición de la membrana que pueden llegar a manifestarse mediante una baja respuesta dinámica, derivas de potencial y falta de reproducibilidad. Por esta razón, los estudios dinámicos y de reproducibilidad son esenciales para confirmar la idoneidad de estas membranas para usos prácticos.

El primer objetivo de este capítulo fue el estudio de la respuesta dinámica de un electrodo selectivo de iones basado en una membrana polimérica de inclusión construida con PVC y dos líquidos iónicos seleccionados, hexafluorofosfato de 1-butil-3metilimidazolio  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y cloruro de trihexiltetradecilfosfonio  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , hacia los aniones cloruro, nitrato y tiocianato. Además se analizó la respuesta del electrodo hacia un anión muy interesante de la industria farmacéutica, el anión ibuprofeno [2-(4-isobutilfenil)propionato]. También se hicieron estudios de reproducibilidad de la respuesta dinámica y gráficas de calibrado, y finalmente, se efectuó la caracterización microscópica de las membranas integrantes de los electrodos selectivos de iones mediante Microscopía Electrónica de Barrido combinada con el análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray, SEM-EDX).

## **4.2. Materiales y métodos**

### **4.2.1. Aparatos y electrodos**

Las medidas potenciométricas se realizaron usando un potenciómetro de alta impedancia con conversor analógico-digital diseñado por el grupo de investigación “Métodos automáticos

de análisis. Sensores químicos” y elaborado por el taller de electrónica del Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Murcia, con software para registro de datos. Se usó un electrodo de referencia de doble unión Orion Ag/AgCl (Orion 90-20) conteniendo una disolución al 10% de KNO<sub>3</sub> en el compartimento externo.

#### 4.2.2. Materiales y reactivos

Todos los reactivos fueron de graduación analítica y se usó siempre agua Milli-Q. Nitrato potásico, y cloruro potásico fueron suministrados por Panreac, y tiocianato potásico por Probus. Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] y 2-(4-isobutilfenil)propionato sódico se obtuvieron de Sigma Aldrich, y hexafluorofosfato de 1-butil-3metilimidazolio [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] de Solvent-Innovation GmbH. Finalmente, poli(cloruro de vinilo) de alto peso molecular (PVC) y tetrahidrofurano de grado Selectophore<sup>®</sup> fueron suministrados por Fluka.

Además, se prepararon disoluciones acuosas de KNO<sub>3</sub> 1 M, KCl 2 M, KSCN 2 M e ibuprofeno sódico 0.5 M disolviendo la cantidad pesada correspondiente en el volumen necesario de agua.

#### 4.2.3. Preparación de las membranas plastificadas

Las membranas seleccionadas fueron preparadas disolviendo la cantidad correspondiente de líquido iónico y PVC en 3 mL de tetrahidrofurano (THF). Esta disolución se vierte en un anillo de vidrio (diámetro interno 28 mm, altura 30 mm) sobre una placa de vidrio, dejándose toda la noche hasta la total evaporación del THF, obteniendo una delgada membrana de plástico. Con un sacabocados de 6 mm de diámetro interno se corta una pieza y se incorpora al cuerpo del electrodo, que contiene una disolución interna de KCl 3 M. La Tabla 4.1 muestra las membranas preparadas, su composición y características morfológicas.

**Tabla 4.1.** Composición de las membranas y características morfológicas de las mismas.

Líquido iónico	IL (%)	IL (mg)	PVC (mg)	Apariencia
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	20	60	240	Blanca y rígida
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	67	200	100	Blanca y rígida
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	80	240	60	Transparente y viscosa
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl]	20	60	240	Transparente y flexible

#### 4.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos

Los electrodos preparados se acondicionaron en agua con agitación constante, manteniéndose inmersos en la misma disolución cuando estaban fuera de uso.

Los electrodos se calibraron añadiendo pequeños volúmenes de disolución del ion correspondiente sobre 50 mL de agua. Después de cada inyección se esperó el tiempo suficiente para poder registrar la señal transitoria correspondiente a cada concentración. Los potenciales obtenidos se representaron frente a los valores logarítmicos de la correspondiente concentración molar y los parámetros de calibración se calcularon ajustando los datos obtenidos a la ecuación:

$$E = E^{0'} + S \log (C + \text{cte}) \quad (1)$$

Donde E es el potencial de la célula,  $E^{0'}$  es el potencial formal, S es la pendiente de respuesta del electrodo y cte una constante que puede coincidir con el límite de detección (LD) cuando la pendiente del electrodo es Nernstiana.

En los casos en que se obtienen respuestas que presentan un tramo hiper-Nernstiano, los parámetros de calibración se determinaron utilizando los criterios específicos recomendados por la IUPAC [43]. De los criterios propuestos para el cálculo del límite de detección, hemos usado el límite de detección “alcanzable” que utiliza la concentración correspondiente a la intersección del tramo Nernstiano con la curva a bajas concentraciones.

#### 4.2.5. Caracterización SEM-EDX

Para la caracterización morfológica y química de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido ISI DS-139 con detector Kevex Si/Li y un Sun SparcStation 5 para el análisis por energía de rayos X para el estudio de la apariencia morfológica, la composición química global y la distribución de los elementos químicos de interés en las membranas, ubicado en el Instituto de Catálisis y Petroquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Madrid, Campus de la Universidad Autónoma de Madrid.

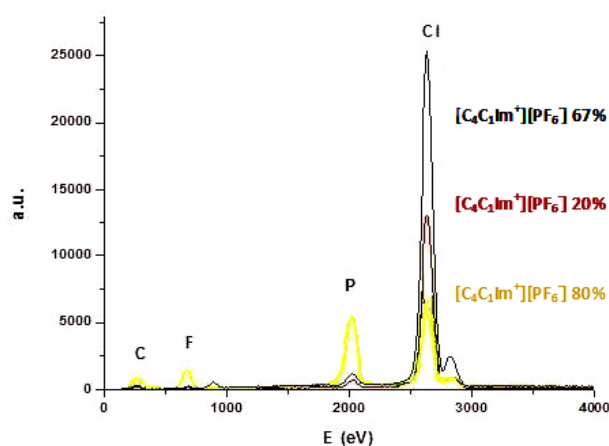


### 4.3. Resultados y discusión

Con el propósito de caracterizar morfológica y químicamente las membranas, se estudiaron las respectivas morfologías y espectros de las membranas antes y después de los ensayos potenciométricos, con el fin de realizar un estudio comparativo. Los espectros EDX de las membranas poliméricas se interpretaron a partir de los elementos traza característicos de interés presentes en cada líquido iónico. El análisis morfológico mostró (no se recogen las micrografías) que en general no había diferencias morfológicas significativas entre las membranas poliméricas antes y después de los ensayos potenciométricos, ya que todas las muestras estudiadas mostraron una superficie lisa sin contrastes topográficos.

#### 4.3.1. Caracterización SEM-EDX de membranas frescas con 20, 67 y 80% p/p del líquido iónico $[C_4C_1Im][PF_6]$

En la nomenclatura típica de la microscopía electrónica de barrido, se denominan “frescas” a las muestras recién preparadas, ante de ser sometidas a ningún ensayo. La Figura 4.1 muestra los espectros EDX de membranas frescas con diferentes porcentajes del líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$ . En estas membranas, el F y el P fueron los elementos traza, mientras que C, H y Cl son comunes al líquido iónico y a la matriz de PVC.



**Figura 4.1.** Espectros EDX de las membranas frescas con un 67, 20 y 80% p/p del líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$ .

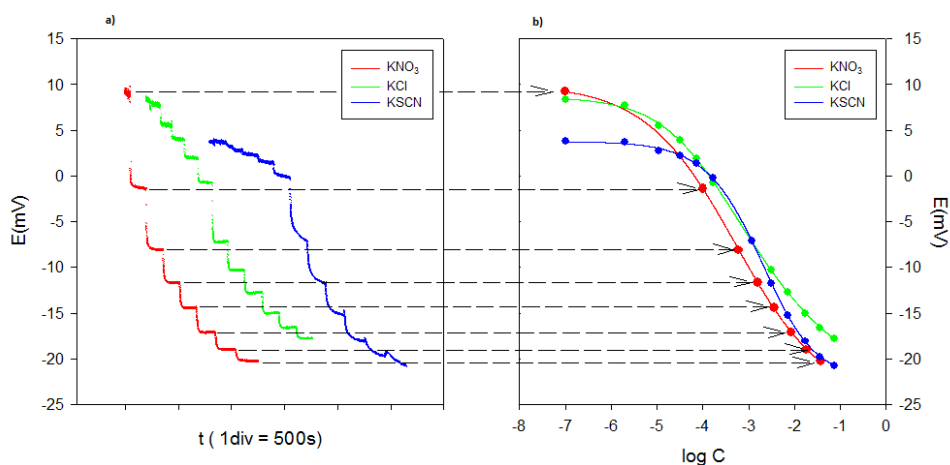
Todos los espectros presentaron picos característicos de los elementos C, F, P y Cl, son particularmente evidentes los picos de P y F en la membrana con 80% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ . Las alturas relativas de los picos de los elementos traza están estrechamente relacionadas con sus

respectivas cantidades en la membrana, lo que sugiere una buena homogeneidad de las muestras frescas.

#### 4.3.2. Membranas con $[C_4C_1Im][PF_6]$ : respuesta potenciométrica hacia cloruro, nitrato y tiocianato, y caracterización SEM-EDX

##### 4.3.2.1. Membranas con 20% p/p $[C_4C_1Im][PF_6]$

En la Figura 4.2 se muestra la respuesta potenciométrica de la membrana de PVC plastificada con 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  hacia los aniones nitrato, cloruro y tiocianato en forma de sus sales sódicas.



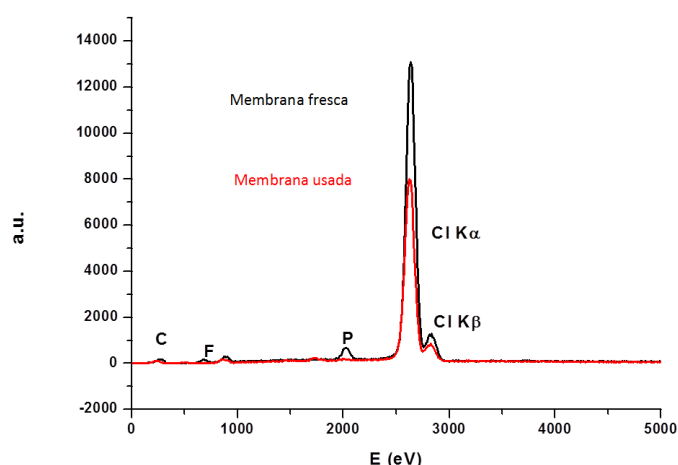
**Figura 4.2. a)** Respuesta dinámica de potencial de la membrana con 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  hacia concentraciones crecientes de nitrato, cloruro y tiocianato. **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Como puede observarse en la respuesta dinámica (Figura 4.2a), el potencial para nitrato y cloruro disminuyó rápidamente después de cada incremento de concentración antes de alcanzar un valor constante. Sin embargo, en el caso del tiocianato la respuesta fue más lenta y nunca se alcanzaba un valor estable tras las adiciones.

Las gráficas de calibrado correspondientes (Figura 4.2b) presentaron una forma sigmoideal. Los valores máximos de pendiente obtenidos de la linealización de la zona central fueron  $-8.1$  mV/dec para nitrato,  $-4.3$  para cloruro y  $-10.3$  para tiocianato, lo que indica que, aunque las respuestas fueron marcadamente sub-Nernstianas, aumentaron en el mismo orden de la serie de Hofmeister [44] (creciendo con la lipofilicidad:  $Cl^- < NO_3^- < SCN^-$ ).

La baja respuesta de potencial obtenida con todos los aniones ensayados puede atribuirse al bajo nivel de intercambio aniónico entre el anión  $\text{PF}_6^-$  que se encuentra en la membrana y el correspondiente anión presente en la disolución acuosa. Esto es consecuencia de la alta lipofilidad del  $\text{PF}_6^-$  comparada con la de los iones nitrato, cloruro y tiocianato, como puede concluirse de los valores correspondientes de potencial estándar de transferencia iónica de los aniones entre el agua y la fase orgánica, que se usa como indicador de lipofilidad. Así, para 2-nitrofeniloctil éter (NPOE) como fase orgánica, se han publicado como valores de potencial estándar de transferencia iónica  $-68$  mV para  $\text{PF}_6^-$ ,  $-260$  mV para tiocianato,  $-372$  mV para nitrato y  $-521$  mV para cloruro [45, 46], lo que conllevaría el siguiente orden de lipofilidad  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{PF}_6^-$ , coherente con la secuencia de las respuestas potenciométricas indicada anteriormente.

La Figura 4.3 muestra los espectros de EDX de la membrana con 20% p/p  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  después de haber sido sometida a los ensayos potenciométricos. Se incluye el espectro de la membrana fresca a efectos comparativos. Las alturas relativas de los picos de idénticos elementos en diferentes membranas están relacionadas con las respectivas concentraciones, asumiendo las correcciones ZAF como idénticas. La ausencia de picos de P y F en el espectro de la membrana usada indica que el líquido iónico ha desaparecido de la primera capa de la membrana (ca.  $1\mu\text{m}$ ). Sin embargo, la membrana puede retener el líquido iónico en el interior, lo que explica que la membrana siga teniendo respuesta potenciométrica a los aniones estudiados. Esta desaparición del líquido iónico de la superficie externa de la membrana puede ser probablemente debida a su lixiviación progresiva hacia la fase acuosa durante la exposición.

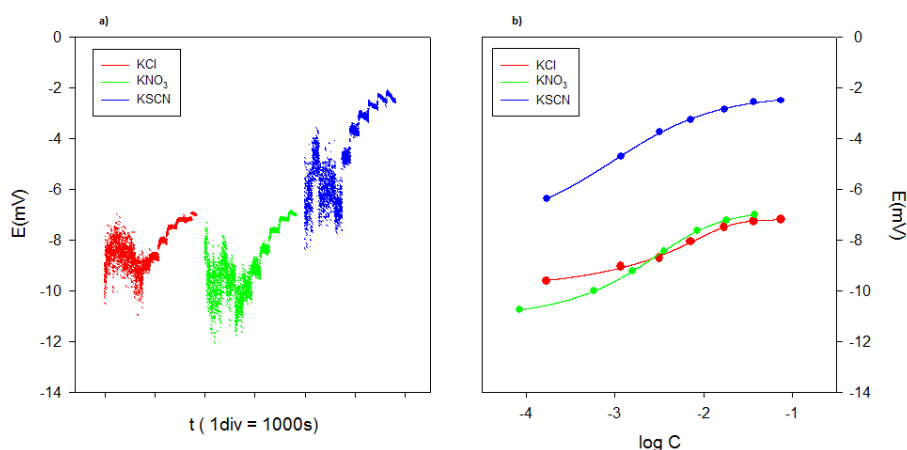


**Figura 4.3.** Espectros EDX de la membrana 20% p/p  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , fresca y después de su exposición hacia los aniones nitrato, cloruro y tiocianato.

#### 4.3.2.2. Membranas con 67% p/p [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>]

La respuesta potenciométrica del electrodo construido con una membrana de PVC plastificada con 67% p/p [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] hacia los iones cloruro, nitrato y tiocianato en forma de sus sales sódicas se muestra en la Figura 4.4.

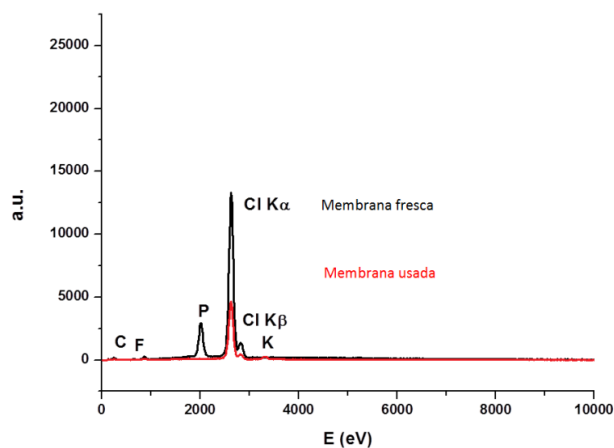
Es interesante observar que esta membrana demostró ser indiferente a los cambios de concentración de los tres aniones ensayados. Algunas membranas que exhiben este comportamiento se sugirieron como electrodos de referencia [47]. En nuestro caso, la variación de potencial observada, menos de 4 mV, a lo largo de aproximadamente tres rangos de concentración, es menor que los valores publicados previamente [47] por lo que este electrodo podría efectivamente proponerse como electrodo de referencia. Con este propósito, debería extenderse el estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo a otros aniones diferentes a los ensayados. Por otra parte, aunque la respuesta de este electrodo en agua pura posee cierto ruido en la señal, como puede observarse en la Figura 4.4a al aumentar el contenido en sales el ruido disminuye de manera considerable en la señal.



**Figura 4.4. a)** Respuesta dinámica de potencial de la membrana con 67% p/p [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] hacia concentraciones crecientes de cloruro, nitrato y tiocianato. **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

La Figura 4.5 muestra el espectro EDX de la membrana fabricada con 67% p/p [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] tras los ensayos potenciométricos, junto con el espectro de la membrana fresca a efectos comparativos. Como en el caso de la membrana con 20% p/p [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], el espectro de la membrana fresca de 67% p/p [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] presenta los picos característicos de C, F, P y las líneas K del cloro, correspondientes a la membrana plastificada con [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>]. Comparando las alturas relativas de los picos de F y P en ambas membranas, se puede concluir que el líquido iónico ha desaparecido completamente de la matriz de PVC después de los

ensayos. La disminución relativa en la línea  $K\alpha$  del Cl es también mayor que en el caso de la membrana 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  descrita anteriormente, indicando una mayor disminución del contenido en cloro en la membrana polimérica después de los ensayos potenciométricos.



**Figura 4.5.** Espectros EDX de la membrana con 67% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , fresca y después de su exposición hacia los aniones cloruro, nitrato y tiocianato.

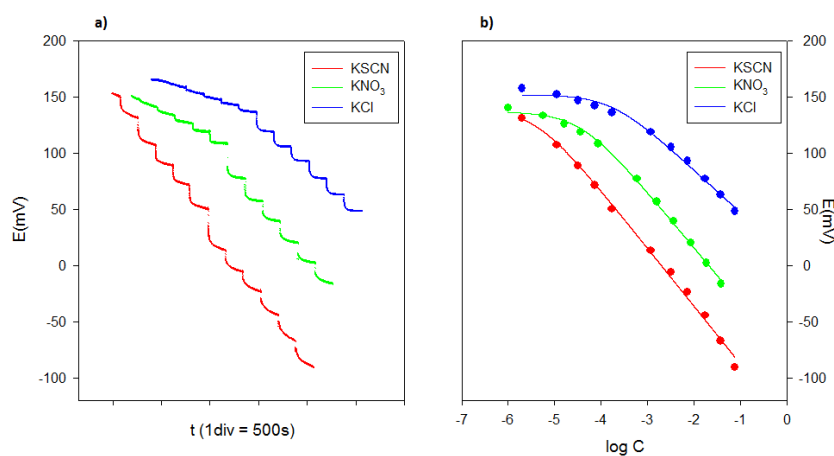
Estos ensayos ponen de manifiesto la inestabilidad de esta membrana cuando se incorpora a un electrodo selectivo de iones, por lo que se descartó su uso en lo sucesivo.

Por otra parte, la membrana con 80% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  no fue sometida a análisis debido a su extrema fragilidad y difícil manejo.

#### 4.3.3 Membranas con $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ : respuesta potenciométrica hacia cloruro, nitrato, tiocianato e ibuprofeno, y caracterización SEM-EDX

Teniendo en cuenta los resultados previos se decidió usar un líquido iónico que estuviera formado por cloruro para favorecer el intercambio aniónico entre el anión cloruro y el anión de interés presente en la muestra. Se seleccionó el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  porque además, integra un catión muy lipofílico que reduce la aparición de procesos de intercambio catiónico entre la muestra acuosa y la membrana, evitando la lixiviación del líquido iónico hacia la disolución de la muestra. Otros autores [30, 48] también ensayaron este líquido iónico para la construcción de electrodos selectivos de iones, como se mencionó en la introducción del capítulo.

La respuesta hacia los aniones tiocianato, nitrato y cloruro de la membrana de PVC plastificada con 20% p/p del líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  se muestra en la Figura 4.6.



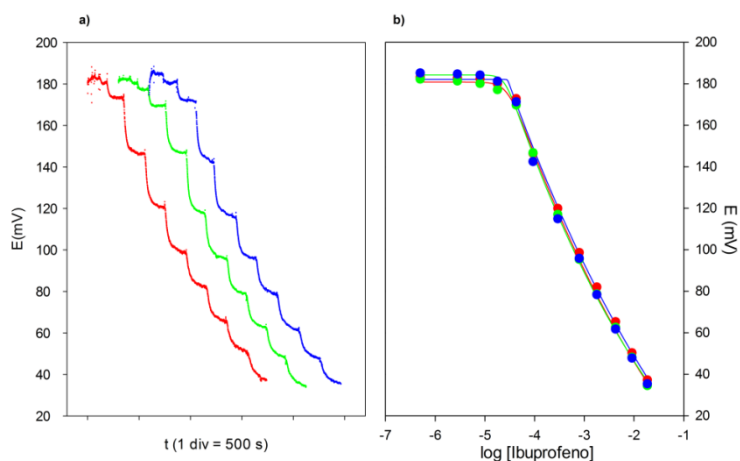
**Figura 4.6. a)** Respuesta dinámica de potencial de la membrana con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  hacia concentraciones crecientes de tiocianato, nitrato y cloruro. **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Comparando los resultados obtenidos con las membranas de  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , la membrana con  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  proporcionó una alta respuesta de potencial hacia los tres aniones ensayados, en el orden  $Cl^- < NO_3^- < SCN^-$ , que sigue la serie de Hofmeister. Las variaciones totales de potencial entre la línea base y la mayor concentración ensayada fueron 114.1 mV para cloruro, 163.6 mV para nitrato y 240.7 mV para tiocianato. Como puede verse en la Figura 4.6a, la respuesta de potencial hacia cloruro alcanzó el estado estacionario tras cada adición en un tiempo relativamente corto ( $t_{95\%} = 65$  s). Sin embargo, la respuesta de potencial en el caso del nitrato y el tiocianato no alcanzó el estado estacionario durante el tiempo de exposición (3 min), lo que puede ser debido a un proceso continuo de intercambio entre el anión cloruro presente en la membrana y los aniones nitrato y tiocianato presentes en la disolución externa de muestra.

En relación a las correspondientes gráficas de calibrado mostradas en la Figura 4.6b, se puede observar que todos los aniones exhiben unos valores de pendiente sub-Nernstianos en el rango lineal de respuesta (-38.1, -49.6 y -51.6 mV/dec para cloruro, nitrato y tiocianato respectivamente) aumentando en el mismo orden de la serie de Hofmeister.

Puesto que la membrana plastificada con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  proporcionó la mejor respuesta de todas para el conjunto de los aniones inorgánicos ensayados, esta membrana fue seleccionada para estudios adicionales, ampliando su ámbito de aplicabilidad hacia el campo del análisis farmacéutico. Así, se seleccionó el anión ibuprofeno, un fármaco antiinflamatorio

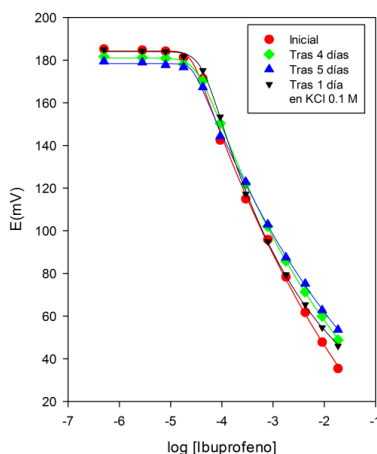
común. La respuesta dinámica hacia el anión ibuprofeno y sus correspondientes gráficas de calibrado, obtenidas por triplicado, se muestran en la Figura 4.7. Como puede observarse, se obtuvo una excelente reproducibilidad. Al igual que con los aniones nitrato y tiocianato, el potencial no se estabilizó por completo durante el tiempo del análisis.



**Figura 4.7. a)** Respuesta dinámica de potencial de la membrana con 20% p/p [ $C_{14}C_6C_6C_6P$ ][Cl] hacia concentraciones crecientes de ibuprofeno. **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Las gráficas de calibrado reflejadas en la Figura 4.7b mostraron una respuesta lineal a altas concentraciones de casi dos décadas de concentración, una respuesta híper-Nernstiana a concentraciones intermedias y ninguna respuesta hacia concentraciones muy bajas. La pendiente del tramo recto fue  $-52.45 \pm 0.05$  (mV/dec), el intervalo lineal  $2.9 \times 10^{-4}$  -  $1.8 \times 10^{-2}$  (M), y el límite de detección de  $1.8 \times 10^{-5} \pm 7.2 \times 10^{-7}$  (M).

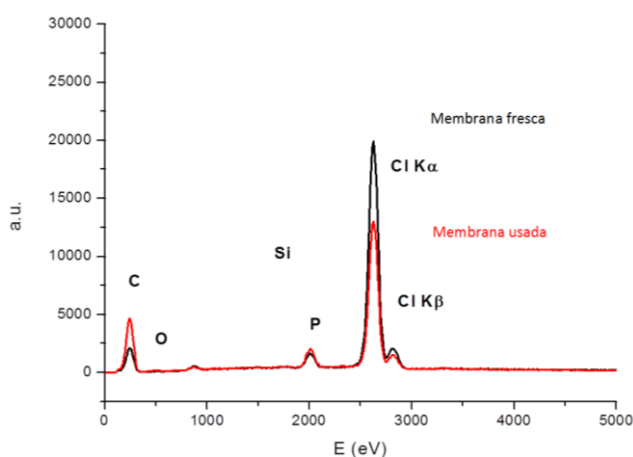
La reproducibilidad entre días del electrodo se estudió ejecutando calibraciones el primer, cuarto y quinto día. Las correspondientes gráficas de calibrado se muestran en la Figura 4.8, donde se muestra una ligera y gradual pérdida de respuesta potenciométrica con el tiempo a altas concentraciones de ibuprofeno. Los saltos totales de potencial entre la línea base y la mayor concentración ensayada fueron de 149.8 mV el primer día, 132.8 mV el cuarto día y 125.8 mV el quinto día. Con el objetivo de recuperar la respuesta inicial, el electrodo se sumergió en KCl (0.1 M) durante dos días. La nueva gráfica de calibrado se muestra también en la Figura 4.8, donde puede apreciarse que solo se consiguió una recuperación parcial de la respuesta de la membrana (139 mV).



**Figura 4.8.** Gráficas de calibrado de la respuesta hacia el anión ibuprofeno de una membrana de 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  tras 1, 4 y 5 días en agua y 2 días en una disolución 0.1 M KCl.

Como puede observarse en la Figura 4.8, las gráficas obtenidas prácticamente se solapan mostrando la gran reproducibilidad en la respuesta a ibuprofeno en un amplio rango de concentración. Esto nos permite avanzar la posibilidad de su uso en aplicaciones como sensor del anión ibuprofeno por potenciometría directa en análisis farmacéutico.

La Figura 4.9 muestra los espectros EDX de la membrana fresca y tras ser sometida a las determinaciones potenciométricas de los aniones  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  e ibuprofeno. En todos los casos, el espectro EDX se tomó desde la cara externa de la membrana en contacto con la disolución de la muestra. El elemento traza fósforo fue usado para detectar la presencia del catión  $[C_{14}C_6C_6C_6P]^+$  del líquido iónico. Los picos de P correspondientes a las membranas fresca y usada fueron idénticos, lo que indica que no hubo una pérdida sustancial del catión del líquido iónico durante los ensayos. Esta es una diferencia significativa frente a las membranas de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  en las que el líquido iónico se lixivió durante los ensayos, y que demuestra la alta estabilidad de las membranas construidas con  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ .

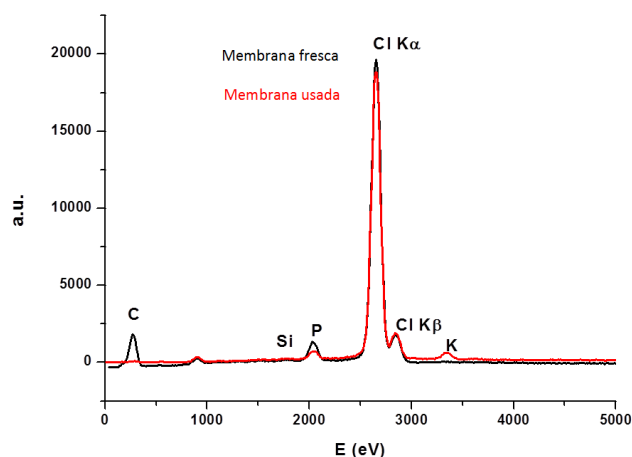


**Figura 4.9.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , fresca y tras exposición a los aniones  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  e ibuprofeno, cara externa.



La altura relativa de los picos de C aumentó y la correspondiente altura de las líneas  $K\alpha$  del Cl disminuyó substancialmente después del ensayo potenciométrico. Esto es una evidencia clara del intercambio aniónico entre el anión  $Cl^-$  presente en la membrana y el anión primario lipofílico ibuprofeno presente en la disolución acuosa externa. Este hecho es especialmente relevante puesto que, hasta donde podemos constatar, es la primera vez que se ha demostrado el intercambio aniónico mediante la técnica de EDX.

Para estudiar los procesos de intercambio entre la membrana selectiva y la disolución interna de relleno se realizó el análisis EDX a la cara interna de dicha membrana que estaba en contacto con una disolución de KCl 3 M. La Figura 4.10 muestra los espectros correspondientes de las membranas fresca y usada.



**Figura 4.10.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , fresca y tras exposición a los aniones  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  e ibuprofeno, cara interna.

La Figura 4.10 muestra que los picos  $K\alpha$  y  $K\beta$  de Cl están prácticamente superpuestos en ambas membranas, fresca y usada, lo que indica que no hubo intercambio aniónico entre las membranas y la disolución interna. Por otro lado, se observa un descenso en el pico de P y la aparición de un pequeño pico de K -no presente en la Figura 4.9-. El pico de K puede deberse a la penetración de K en la membrana por co-extracción con Cl o por intercambio con el catión del líquido iónico. Aunque ambos procesos deben ser termodinámicamente desfavorables, pueden tener lugar en cierta extensión debido a la alta concentración de KCl presente en la disolución interna.

Del mismo modo que en el caso anterior, es la primera vez que se puede avanzar un mecanismo de intercambio catiónico soportado por la técnica EDX.

#### 4.4. Conclusiones

Los electrodos contruidos con membranas de PVC plastificadas con el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , el cual contiene un anión difícilmente intercambiable, mostraron poca o ninguna respuesta potenciométrica hacia los aniones inorgánicos cloruro, nitrato y tiocianato. Este hecho las excluye para la construcción de electrodos selectivos de aniones. Sin embargo, las convierte en potenciales candidatas para la construcción de electrodos de referencia.

Por otra parte, el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , que contiene un anión fácilmente intercambiable como el cloruro, forma membranas que presentan una excelente respuesta de potencial hacia los aniones mencionados. El electrodo presentó una excelente respuesta de potencial hacia los aniones mencionados, con variaciones totales de potencial para la mayor concentración ensayada (0.1 M) de 114.1 mV para cloruro, 163.6 mV para nitrato y 240.7 mV para tiocianato y pendientes de -38.1, -49.6 y -51.6 mV/dec para cloruro, nitrato y tiocianato respectivamente. Además, su respuesta de potencial hacia el anión ibuprofeno tuvo una excelente reproducibilidad, con pendiente en el tramo recto de  $-52.45 \pm 0.05$  mV/dec, con un límite de detección de  $1.8 \times 10^{-5} \pm 7.2 \times 10^{-7}$  M, y un intervalo lineal de  $2.9 \times 10^{-4} - 1.8 \times 10^{-2}$  M. Los resultados de los análisis EDX mostraron la existencia de procesos de intercambio aniónico entre el anión cloruro inicialmente presente en la membrana y los aniones existentes en la disolución de la muestra (cloruro, nitrato, tiocianato, ibuprofeno).

#### 4.5. Bibliografía

- [1] J. G. Crespo, J. M. Coelho, R. M. C. Viegas, 'Encyclopedia of separation processes', Academic Press, San Diego (2000)
- [2] L. J. Lozano, C. Godínez, A. P. de Los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F. J. Alguacil, 'Recent advances in supported ionic liquid membrane technology', J. Membr. Sci. 376 (2011) 1-14
- [3] R. Fortunato, C. A. M. Afonso, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón, J. G. Crespo, 'Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-Ray photoelectron spectroscopy', J. Membr. Sci. 256 (2005) 216-223

- [4] R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. M. Reis, J. G. Crespo, 'Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanism', *J. Membr. Sci.* 242 (2004) 197-209
- [5] L. C. Branco, J. G. Crespo, C. A. M. Afonso, 'High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids', *Angew Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2771-2773
- [6] P. Luis, L. A. Neves, C. A. M. Afonso, I. M. Coelho, J. G. Crespo, A. Garea, A. Irabien, 'Facilitated transport of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> through supported ionic liquid membranes (SILMs)', *Desalination* 245 (2009) 485-493
- [7] P. Luis, A. Garea, A. Irabien, 'Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids', *J. Membr. Sci.* 330 (2009) 80-89
- [8] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction', *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 73-80
- [9] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, D. Gómez, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, G. Villora, 'Understanding the chemical reaction and mass-transfer phenomena in a recirculating enzymatic membrane reactor for green ester synthesis in ionic liquid/supercritical carbon dioxide biphasic systems', *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 303-309
- [10] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios, G. Villora, 'Preparation of supported ionic liquid membranes: influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability', *J. Membr. Sci.* 341 (2009) 172-177
- [11] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios, G. Villora, 'Understanding the influence of the ionic liquid composition and the surrounding phase nature on the stability of supported ionic liquid membranes', *AIChE J.* 58 (2012) 583-590
- [12] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios, G. Villora, 'Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature', *Desalination* 245 (2009) 776-782
- [13] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion', *Desalination* 244 (2009) 122-129

- [14] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, H. Presa, D. Gómez, G. Vllora, 'Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds', *J. Membr. Sci.* 328 (2009) 81-85
- [15] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Vllora, 'A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids', *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 88-94
- [16] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Vllora, 'On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 233-238
- [17] R. D. Noble, D. L. Gin, 'Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 1-4
- [18] M. I. G. S. Almeida, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, 'Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)', *J. Membr. Sci.* 415-416 (2012) 9-23
- [19] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, 'Selective transport of metal ions using polymer inclusion membranes containing crown ethers and cryptands', *Arab. J. Sci. Eng.* 35 (2010) 79-93
- [20] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, 'Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier', *Desalination* 258 (2010) 59-65
- [21] C. A. Kozlowski, T. Girek, W. Walkowiak, J. J. Koziol, 'Application of hydrophobic  $\beta$ -cyclodextrin polymer in separation of metal ion plasticized membranes', *Sep. Purif. Technol.* 46 (2005) 136-144
- [22] J. Kozlowska, C. A. Kozlowski, J. J. Koziol, 'Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers', *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 430-434
- [23] C. A. Kozlowski, W. Walkowiak, T. Girek, 'Modified cyclodextrin polymers as selective ion carriers for Pb(II) separation across plasticized membranes', *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 312-320
- [24] D. Kogelnig, A. Regelsberger, A. Stojanovic, F. Jirsa, R. Krachler, B.K. Keppler, 'A polymer inclusion membrane based on the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and PVC for solid-liquid extraction of Zn(II) from hydrochloric acid solution', *Monatsh. Chem.* 142 (2011) 769-772

- [25] N. Pereira, A. St John, R. W. Cattrall, J. M. Perera, S. D. Kolev, 'Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility', *Desalination* 236 (2009) 327-333
- [26] J. Schauer, A. Sikora, M. Pliskova, J. Malis, P. Mazur, 'Ion-conductive polymer membranes containing 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-ethylimidazolium trifluoromethanesulfonate', *J. Membr. Sci.* 367 (2011) 332-339
- [27] N. Gizli, S. Çınarlı, M. Demircioğlu, 'Characterization of poly(vinylchloride) (PVC) based cation exchange membranes prepared with ionic liquid', *Sep. Purif. Technol.* 97 (2012) 96-107
- [28] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, 'Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics', *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083-3132
- [29] P. Bühlmann, E. Bakker, E. Pretsch, 'Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors', *Chem. Rev.* 98 (1998) 1593-1687
- [30] B. Peng, J. Zhu, L. Xiaojie, Y. Qin, 'Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer', *Sens. Actuator B-Chem.* 133 (2008) 308-314
- [31] D. Wei, A. Ivaska, 'Applications of ionic liquids in electrochemical sensors', *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 126-135
- [32] J. A. Ortuño, M. Cuartero, M. S. García, M. I. Albero, 'Response of an ion-selective electrode to butylmethylimidazolium and other ionic liquid cations. Applications in toxicological and bioremediation studies', *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5598-5603
- [33] M. S. García, J. A. Ortuño, M. I. Albero, M. Cuartero, 'Application of a trazodone-selective electrode to pharmaceutical quality control and urine analyses', *Anal. Bioanal. Chem.* 394 (2009) 1563-1567
- [34] M. S. García, J. A. Ortuño, M. Cuartero, M. S. Abuherba, 'Use of a new ziprasidone-selective electrode in mixed solvents and its application in the analysis of pharmaceuticals and biological fluids', *Sensors* 11 (2011) 8813-8825
- [35] N. V. Shvedene, S. A. Krasnov, M. Yu. Nemilova, A. V. Grigoreva, K. M. Sotnezova, I. V. Pletnev, 'Ionic liquids with an anion of n-lauroyl sarcosinate in membranes of ion-selective electrode', *J. Anal. Chem.* 67 (2012) 834-841
- [36] F. Faridbod, M. R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, 'The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications', *Afr. J. Biotechnol.* 25 (2007) 2960-2987

- [37] M. Shamsipur, S. Rouhanib, A. Mohajeri, M. R. Ganjali, P. Rashidi-Ranjbar, 'A bromide ion-selective polymeric membrane electrode based on a benzo-derivative xanthenium bromide salt', *Anal. Chim. Acta* 418 (2000) 197-203
- [38] M. R. Ganjali, M. Emamia, M. Javanbakht, M. Salavati-Niasari, M. Shamsipur, M. Yousefi, 'Novel triiodide ion-selective polymeric membrane sensor based on mercury-salen', *Sens. Actuators B*, 105 (2005) 127-131
- [39] V. K. Gupta, R. N. Goyal, R. A. Sharma, 'Anion recognition using newly synthesized hydrogen bonding disubstituted phenylhydrazone-based receptors: poly(vinyl chloride)-based sensor for acetate', *Talanta* 76 (2008) 859-864
- [40] V. K. Gupta, L. P. Singh, S. Chandrad, S. Kumare, R. Singhf, B. Sethie, 'Anion recognition through amide-based dendritic molecule: a poly(vinyl chloride) based sensor for nitrate ion', *Talanta* 85 (2011) 970-974
- [41] V. K. Gupta, A. K. Jain, M. K. Palc, A. K. Bhartia, 'Comparative study of fluoride selective PVC based electrochemical sensors', *Electrochim. Acta* 80 (2012) 316-325
- [42] C. Coll, R. H. Labrador, R. Martínez-Mañez, J. Soto, F. Sancenón, M-J. Seguí, E. Sánchez, 'Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes', *Chem. Commun.* 24 (2005) 3033-3035
- [43] E. Lindner, Y. Umezawa, 'Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and micro- fabricated ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 85-104
- [44] K. Wojciechowski, M. Kuchareka, W. Wróblewska, P. Warszyński, 'On the origin of the Hofmeister effect in anion-selective potentiometric electrodes with tetraalkylammonium salts', *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 204-211
- [45] A. Molina, J.A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, 'Physical insights of salt transfer through solvent polymeric membranes by means of electrochemical methods', *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296-13303
- [46] T. Kakiuchi, 'Electrochemical aspects of ionic-liquid|water two-phase systems', *Anal. Chem.* 79 (2007) 6442-6449
- [47] D. Cicmil, S. Anastasova, A. Kavanagh, D. Diamond, U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Radu, 'Ionic liquid-based, liquid-junction-free reference electrode', *Electroanal.* 23 (2011) 1881-1890
- [48] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, 'Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing', *AICHE J.* 47 (2001) 2384-2389

# Capítulo 5.

**Respuesta Potenciométrica de un Electrodo Selectivo de Iones Basado en una Membrana con 20% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] hacia Yoduro y Triyoduro.**

**Aplicación del Electrodo a la Medida de Ácido Ascórbico en Zumos y Fármacos**

---





## 5.1. Introducción

La potenciometría de electrodos selectivos de iones permite habitualmente la detección de especies químicas con buena selectividad y bajo límite de detección [1]. Por ello, el campo de investigación relativo a la naturaleza del sensor químico utilizado para la respuesta potenciométrica ofrece un interés extraordinario, habida cuenta además del rápido avance en la tecnología de membranas que se está experimentando en la actualidad.

Los líquidos iónicos poseen ciertas características que los convierten en una alternativa a los componentes tradicionales de membrana de los electrodos selectivos, como su capacidad de plastificación [2] y su naturaleza iónica. Adicionalmente, la extraordinariamente baja volatilidad que presentan en comparación con los plastificantes tradicionales, mejora la estabilidad del sensor potenciométrico [3].

El número de investigadores que han incidido en el estudio de electrodos selectivos de iones para triyoduro no es muy elevado. Pueden citarse por ejemplo a Suzuki y cols. [4] que usaron una membrana de PVC con el plastificante FNDPE (2-fluorofenil 2-nitrofenil éter) y  $Mn^{3+}$ -tetrafenilporfina como ionóforo para la determinación de  $I_3^-$ . Este electrodo mostró una gran selectividad hacia triyoduro y se aplicó a la determinación yodométrica de diversos agentes oxidantes. Más tarde, Sánchez-Pedreño y cols. [5] estudiaron la respuesta potenciométrica de un electrodo selectivo formado por una membrana de PVC y NPOE hacia triyoduro. El electrodo fue aplicado en valoraciones potenciométricas automáticas para la determinación yodométrica de oxígeno disuelto y cloro en aguas y para la determinación de ácido ascórbico en fármacos por valoración yodimétrica, obteniendo buenos resultados. En 2002, Farhadi y cols. [6] usaron una membrana basada en el par iónico ketoconazol-triyoduro para la determinación de ácido ascórbico por valoración potenciométrica. Sin embargo, hasta la fecha no se ha encontrado ninguna referencia sobre un sensor potenciométrico para triyoduro basado en líquidos iónicos [4-21].

Del mismo modo, también son escasas las referencias bibliográficas de electrodos selectivos de yoduro. Estos electrodos están formados por ionóforos [22], siendo la mayoría de ellos complejos metálicos que mejoran la selectividad del electrodo por la interacción del ion metálico central con el anión yoduro del medio [23-28], pares iónicos [29, 30] o intercambiadores iónicos [31, 32], pero el uso de líquidos iónicos como componentes de los electrodos selectivos de yoduro no se hace patente hasta 2012 [33].

Por ello, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo 4, donde se analizó la respuesta potenciométrica de electrodos selectivos de iones fabricados con membranas poliméricas de PVC que incluían líquidos iónicos  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  en su composición, se decidió estudiar la respuesta de la membrana de 20% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  hacia los aniones del sistema yoduro-triyoduro, y su aplicación a la medida de ácido ascórbico (vitamina C) en zumos.

## 5.2. Materiales y métodos

### 5.2.1. Aparatos y electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron con los aparatos y electrodos descritos previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.1, junto con una bomba peristáltica Gilson MiniPuls®3 Modelo M312 para las valoraciones potenciométricas.

### 5.2.2. Materiales y reactivos

Además de los reactivos mencionados en el capítulo anterior, se utilizaron los siguientes: Yodo, yoduro potásico y tiosulfato sódico pentahidratado fueron suministrados por Fluka. Bicarbonato sódico, hidróxido sódico, sodio di-hidrógeno fosfato y ácido clorhídrico 36% peso fueron suministrados por Panreac, sulfato sódico, bromuro sódico y almidón soluble fueron suministrado por Probus. Cebión®, conteniendo 1 g de ácido ascórbico y aproximadamente 6 g de excipientes aromatizados (incluyendo 8 mg de sacarina sódica), se obtuvo de Merck Consumer Health. En todo momento se usó agua Milli-Q.

La disolución patrón de yoduro-triyoduro 0.05 M fue preparada según el procedimiento descrito por Fischer et al. [34] a partir de 3.175 g de yodo molecular,  $I_2$ , y 10.0 g de yoduro potásico, KI, disueltos en 250 mL de agua. Las disoluciones de trabajo se prepararon diluyendo con agua.

La disolución de indicador almidón 0.5 % (peso/volumen) se preparó disolviendo 0.25 g de almidón soluble en 50 mL de agua.

Además, se prepararon disoluciones acuosas de KI 0.5 M y 0.005 M, disolviendo la cantidad pesada correspondiente en el volumen necesario de agua y diluyendo para obtener la disolución menos concentrada.

### 5.2.3. Preparación de las membranas plastificadas

La membrana seleccionada fue preparada según el procedimiento descrito previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.3. En este caso se disolvieron 60 mg del líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  y 240 mg de PVC en 3 mL de tetrahidrofurano (THF) para la obtención de la membrana 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  utilizada.

### 5.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron según el procedimiento descrito en el capítulo 4, apartado 4.2.4.

### 5.2.5. Procedimientos para la determinación de ácido ascórbico

*Procedimiento general:* se toman 50 mL de disolución de ácido ascórbico cuya concentración se encuentra en el intervalo  $3.0 \times 10^{-3}$  -  $1.0 \times 10^{-2}$  M y se sumergen en ella los electrodos. La disolución se valora directamente por adición continua de la disolución estándar de triyoduro 0.05 M mediante la bomba peristáltica. Los potenciales se registran con el electrodo basado en el líquido iónico.

*Procedimiento de referencia para la medida de ácido ascórbico:* se toman 50 mL de disolución muestra y se añade 1 mL de disolución de almidón al 0.5% p/v. La disolución se valora directamente por adición continua de la disolución estándar de triyoduro 0.05 M mediante la bomba peristáltica.

*Procedimiento para la determinación de ácido ascórbico en fármacos:* el contenido de un sobre se disuelve y diluye en 1 L de agua en un matraz aforado. Se pipetea una alícuota de 50 mL en la célula de valoración y se valoran potenciométricamente como se ha descrito en el procedimiento general.

*Procedimiento para la determinación de ácido ascórbico en zumo de naranja:* 50 mL de zumo recién abierto se pipetean y valoran como se ha descrito en el procedimiento general. En el caso de zumos naturales, estos se pasan previamente por un colador casero y, en su caso, se centrifugan y se toman 50 mL de la disolución sobrenadante.

### **5.2.6. Caracterización SEM-EDX**

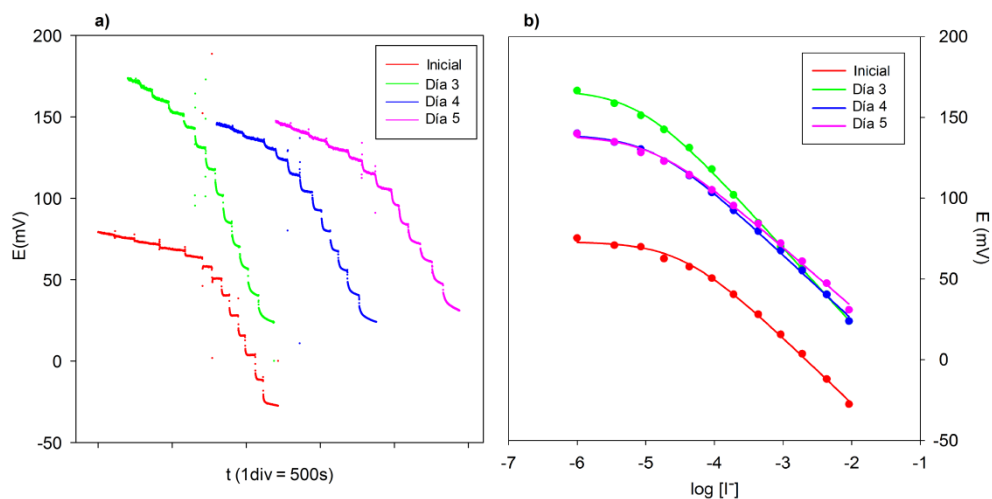
Para la caracterización morfológica y química de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N con detector BRUKER AXS para el análisis por energía de rayos X con modo de alto vacío y de presión variable para el estudio de la apariencia morfológica, la composición química global y la distribución de los elementos químicos de interés en las membranas, ubicado en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, Campus de la Muralla, Universidad Politécnica de Cartagena.

## **5.3. Resultados y discusión**

### **5.3.1. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión yoduro**

En primer lugar, dada la necesidad de yoduro para la formación del anión triyoduro, se decidió estudiar la respuesta del electrodo hacia el anión yoduro. Para ello, el electrodo se acondicionó manteniéndolo sumergido en agua hasta estabilizar la línea base. Después se realizó una calibración utilizando un programa de inyecciones consecutivas de disolución de yoduro potásico 0.5 y 0.005 M. Posteriormente se realizaron similares calibraciones transcurridos tres, cuatro y cinco días para estudiar la respuesta del electrodo en diferentes días. Las respuestas dinámicas de potencial y sus correspondientes gráficas de calibrado, representando el potencial

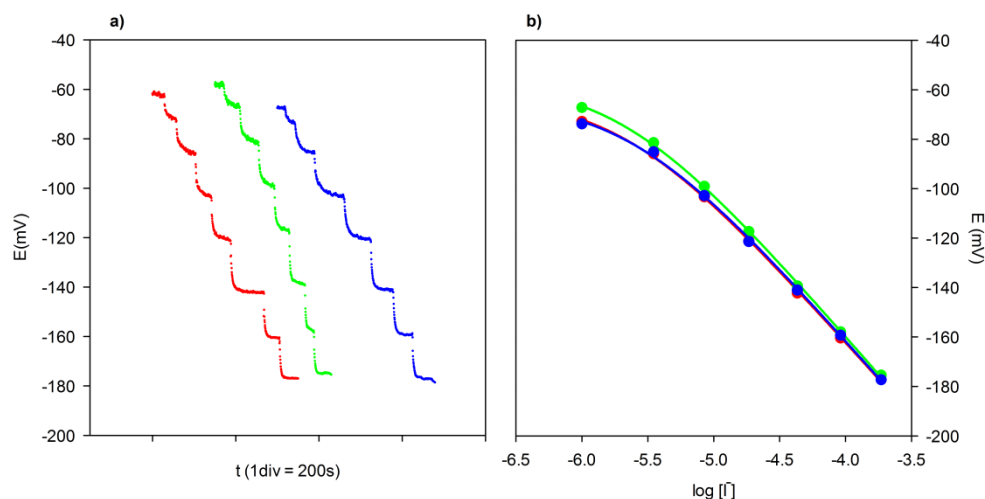
obtenido para cada salto de concentración frente al logaritmo de concentración de yoduro, se muestran en la Figura 5.1.



**Figura 5.1.** a) Respuesta dinámica de potencial del electrodo hacia concentraciones crecientes de yoduro; b) Gráficas de calibrado correspondientes.

Como puede observarse, el electrodo respondió desde concentraciones relativamente bajas ( $10^{-5}$  M) al anión yoduro y las gráficas de calibrado muestran un buen ajuste hacia la ecuación de Nernst modificada (capítulo 4, apartado 4.2.4). Los valores de pendiente obtenidos (-40.9, -46.8, -39.8, y -36.6 mV/dec para los días uno, tres, cuatro y cinco respectivamente) son sub-Nernstianos. Puede observarse también una variación inicial de la línea base, que llega a estabilizarse a partir del cuarto día. Salvo por este desplazamiento de potencial inicial, las gráficas de calibrado obtenidas en diferentes días fueron similares ( $S = -41.0 \pm 3.7$  mV/dec;  $LD = 1.7 \times 10^{-5} \pm 1.1 \times 10^{-5}$  M).

Puesto que el principal objetivo de este capítulo era el estudio de la respuesta del electrodo hacia triyoduro, también se estudió la respuesta del electrodo hacia yoduro tras acondicionar el electrodo en una disolución  $1.8 \times 10^{-3}$  M de triyoduro durante una noche. La respuesta del electrodo obtenida hacia calibraciones consecutivas en estas condiciones se muestra en la Figura 5.2.

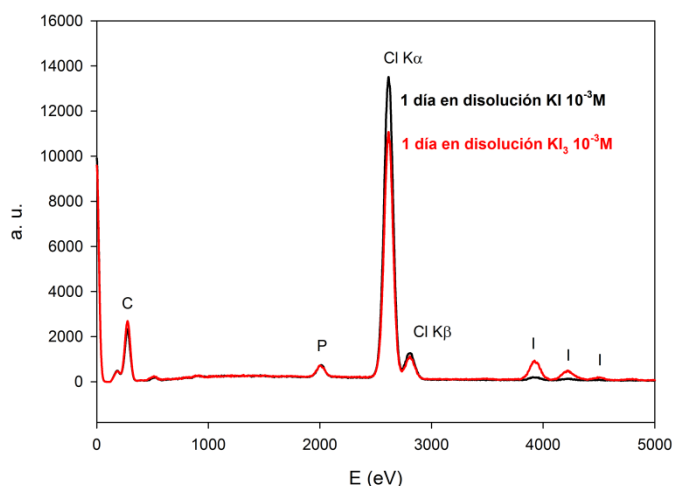


**Figura 5.2. a)** Respuesta dinámica de potencial del electrodo tras un acondicionamiento en triyoduro hacia concentraciones crecientes de yoduro; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

En la Figura 5.2a, correspondiente a la respuesta dinámica del electrodo, puede observarse cómo tras cada adición el potencial alcanza un valor estable con mayor rapidez que en ensayos anteriores sin acondicionamiento previo del electrodo en triyoduro. Puede observarse también que en este caso la línea base apenas varía. Por otro lado, la pendiente para la zona lineal de las gráficas de calibrado (Figura 5.2b), obtenida con la ecuación de Nernst modificada (capítulo 4, apartado 4.2.4), fue de  $S = -60.5 \pm 0.7$  mV/dec, es decir, aproximadamente Nernstiana. Además, el límite de detección fue de  $2.2 \times 10^{-6} \pm 0.1 \times 10^{-6}$  M, es decir, aproximadamente diez veces más bajo que el obtenido sin acondicionar en triyoduro. Por otra parte, la respuesta fue muy reproducible para calibraciones consecutivas ( $E^{0'} = -402.8 \pm 2.4$  mV).

Para explicar este aumento de respuesta a yoduro observado después del acondicionamiento en triyoduro deben considerarse los procesos químicos que pueden tener lugar en esta etapa. Por una parte, puede entrar triyoduro en la membrana mediante un proceso de intercambio iónico con el anión cloruro presente en la misma. Sin embargo, este proceso no explicaría el aumento de respuesta observado, que debería ser más alto cuando en la membrana está inicialmente presente un anión más discriminado, como cloruro. Otro proceso que puede tener lugar es la penetración de yodo molecular en la membrana. Esto sí podría explicar el aumento de la respuesta hacia yoduro, ya que el yodo molecular actuaría como portador neutro del mismo mediante la reacción de complejación con yoduro.

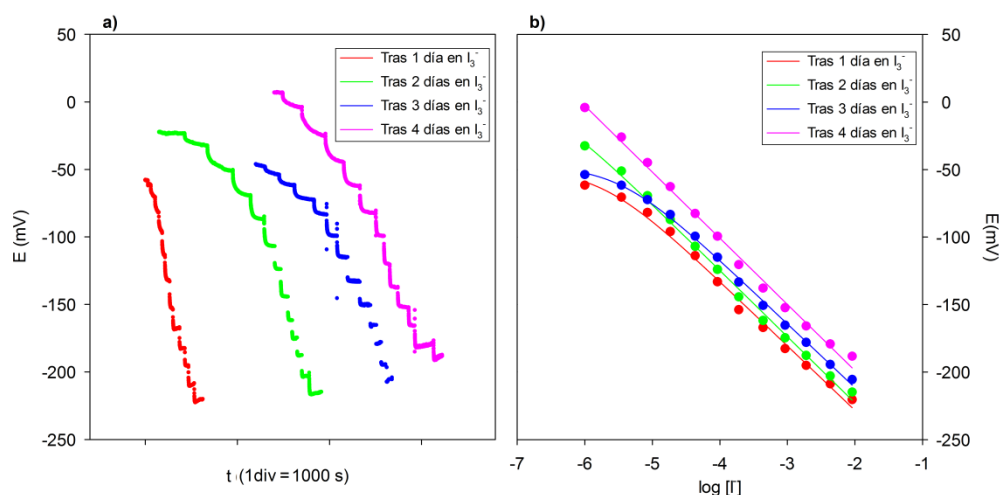
Para comprobar la penetración de yodo en la membrana, se efectuó un análisis por microscopía electrónica de barrido acoplada con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) de dos membranas, una almacenada un día en una disolución de triyoduro potásico  $10^{-3}$  M y otra almacenada un día en una disolución de yoduro potásico  $10^{-3}$  M. Los espectros correspondientes se muestran en la Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Espectros EDX de las membranas sumergidas durante un día en una disolución de  $KI_3$   $10^{-3}$  M (rojo) y  $KI$   $10^{-3}$  M (negro) respectivamente.

Como puede observarse, en el espectro de la membrana sumergida en la disolución de triyoduro están claramente definidos los picos característicos del elemento yodo, aunque la técnica no permite diferenciar la especie química presente en la membrana, mientras que en la membrana almacenada en yoduro estos picos apenas se aprecian.

En vista de la buena respuesta obtenida con la membrana acondicionada en triyoduro, se procedió a efectuar un estudio completo de su calibración manteniendo la fuerza iónica constante, sobre 50 mL de  $Na_2SO_4$  0.1 M, alcanzando concentraciones de yoduro más altas. Las respuestas dinámicas de potencial obtenidas y las gráficas de calibrado correspondientes se muestran en la Figura 5.4.

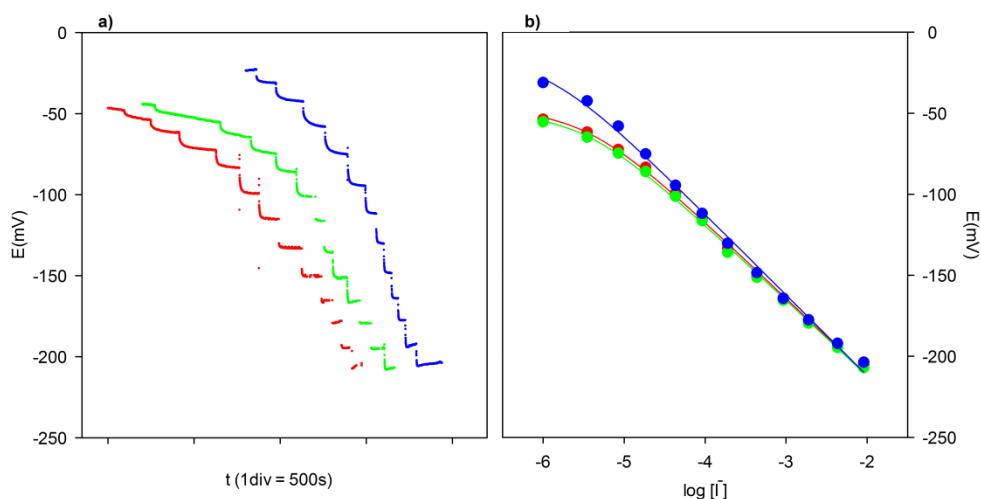


**Figura 5.4. a)** Respuesta dinámica de potencial del electrodo tras un acondicionamiento en triyoduro hacia concentraciones crecientes de yoduro sobre un fondo de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M en diferentes días; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Se observa que el electrodo presenta respuesta a yoduro en todo el intervalo de concentración ensayado, obteniendo gráficas de calibrado entre días aproximadamente paralelas, es decir, se mantiene relativamente constante el valor de la pendiente ( $S = -49.0 \pm 1.3$  mV/dec,  $LD = 1.9 \times 10^{-6} \pm 1.2 \times 10^{-6}$  M). Esto tiene la ventaja de que sólo se necesitaría medir el potencial de una disolución patrón cada día para la determinación de yoduro mediante potenciometría directa. Además, se observa una reducción en el valor de la pendiente con respecto a la calibración del electrodo en agua mostrada anteriormente (Figura 5.2), lo que puede ser debido a la presencia de sulfato sódico o a que los puntos experimentales no se ajustan tan bien a la ecuación teórica al aumentar el intervalo de concentración. Por otro lado, puede observarse una variación inicial de la línea base que, aunque no llega a estabilizarse, no da lugar a una pérdida de respuesta.

Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos para calibraciones sucesivas en un fondo de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, mostradas en la Figura 5.5, puede observarse que se tiene buena repetitividad en la pendiente y en el potencial formal ( $S = -47.9 \pm 1.7$  mV/dec,  $E^{0'} = -307.7 \pm 4.6$  mV) mejorando ligeramente el intervalo lineal y límite de detección en el tercer calibrado ( $LD = 2.5 \times 10^{-6} \pm 0.8 \times 10^{-6}$  M), observándose un pequeño aumento en la línea base en el último calibrado.



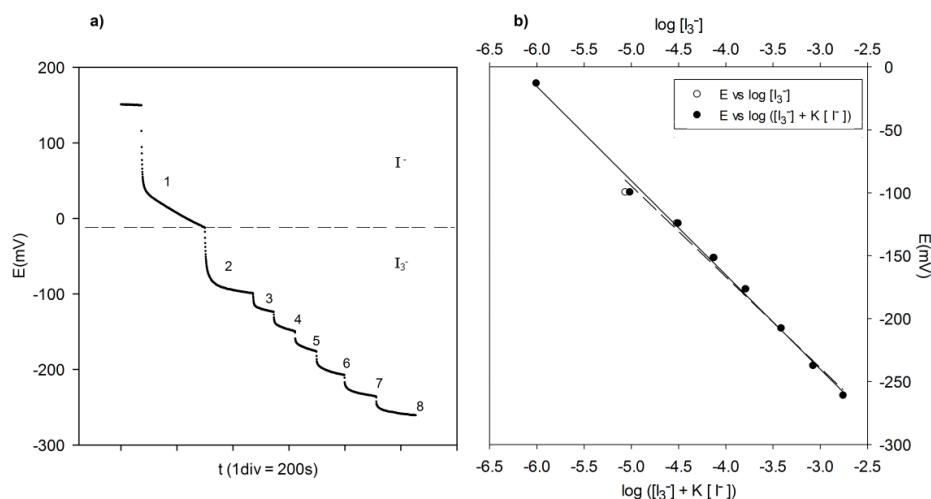


**Figura 5.5. a)** Respuesta dinámica de potencial del electrodo tras un acondicionamiento en triyoduro hacia concentraciones crecientes de yoduro sobre un fondo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

### 5.3.2. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión triyoduro

El yodo molecular es poco soluble en agua. Sin embargo, en presencia de yoduro, el yodo forma el anión complejo triyoduro,  $\text{I}_3^-$ . Uno de los valores de la constante de formación publicados para este complejo es  $K_f = 708$  [34]. Puesto que la membrana polimérica plastificada con el líquido iónico puede proporcionar respuesta potenciométrica a ambos aniones, triyoduro y yoduro, es importante conocer la concentración de los mismos presentes en el medio en cada uno de los experimentos realizados. Por ello, se realizó un estudio teórico cuantitativo de los equilibrios, utilizando las concentraciones iniciales de yodo y yoduro y el valor de la constante de formación mencionado.

Con objeto de evaluar la respuesta potenciométrica del electrodo construido con la membrana de  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]-\text{PVC}$ , se llevó a cabo un primer estudio experimental efectuando adiciones de la disolución patrón de triyoduro sobre una disolución que contenía una concentración relativamente alta de yoduro potásico (0.01 M), con objeto de favorecer la formación del anión complejo. Para ello se efectuó una primera adición de 1 mL disolución patrón de yoduro potásico 0.5 M (Figura 5.6a, salto 1) sobre 50 mL de agua, quedando un fondo de yoduro 0.01 M sobre el que se efectuaron las correspondientes inyecciones de pequeños volúmenes de disolución de triyoduro.



**Figura 5.6. a)** Respuesta dinámica del electrodo hacia concentraciones de yoduro (M): (1)  $9.8 \times 10^{-3}$ ; y concentraciones de triyoduro (M): (2)  $8.6 \times 10^{-6}$ , (3)  $3.0 \times 10^{-5}$ , (4)  $7.3 \times 10^{-5}$ , (5)  $1.6 \times 10^{-4}$ , (6)  $3.8 \times 10^{-4}$ , (7)  $8.3 \times 10^{-4}$ , (8)  $1.7 \times 10^{-3}$ ; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Como puede observarse en la Figura 5.6a, se obtuvo una gran disminución de potencial al añadir el yoduro, seguida de los sucesivos saltos de disminución de potencial correspondientes a las adiciones de triyoduro. Tras la adición de yoduro el potencial no alcanzó un valor estable, disminuyendo incluso pasados 5 minutos, por lo que se procedió a continuar con las inyecciones correspondientes de triyoduro. Puede observarse que tras las adiciones de triyoduro el potencial se estabiliza más rápidamente aunque muestra una pequeña deriva.

Para la obtención de las gráficas de calibrado, las concentraciones de triyoduro libre y de yoduro en la disolución final se calcularon mediante el equilibrio de complejación. Se hicieron dos tipos de representaciones, una mostrando el potencial final alcanzado tras cada adición frente al logaritmo de la concentración de triyoduro,  $\log [I_3^-]$  (círculos en blanco), y otra con el potencial mencionado frente al logaritmo de la concentración de triyoduro más la concentración de yoduro multiplicada por la constante de selectividad,  $\log ([I_3^-] + K [I^-])$  (círculos en negro). La Figura 5.6b muestra las gráficas de calibrado obtenidas al ajustar los valores de potencial obtenidos tras cada adición y los valores de la concentración obtenidos en el estudio teórico cuantitativo en las siguientes ecuaciones:

$$E = E^{0'} + S \log([I_3^-]) \quad (1)$$

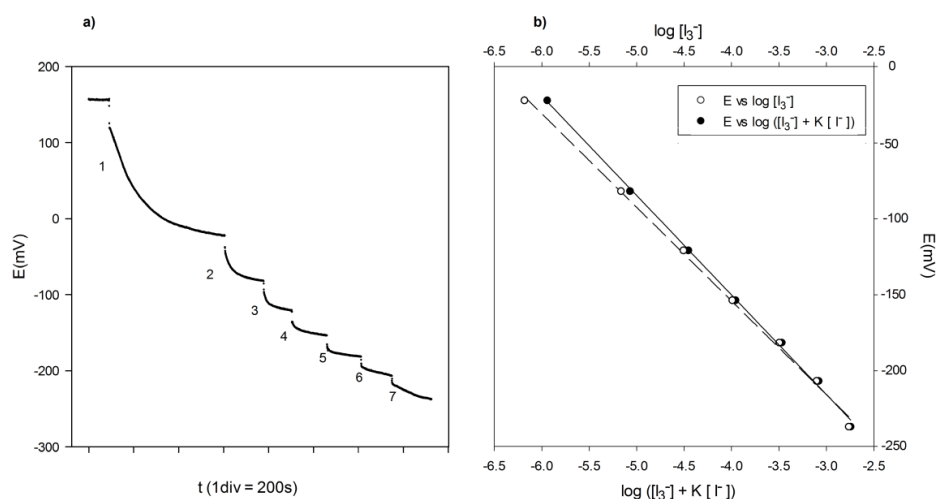
$$E = E^{0'} + S \log([I_3^-] + K_{I_3^-, I^-} [I^-]) \quad (2)$$

Donde  $E$  es el potencial de la célula,  $E^{0'}$  es el potencial formal,  $S$  es la pendiente del electrodo,  $[I_3^-]$  y  $[I^-]$  son la concentración de triyoduro y de yoduro respectivamente presentes en el equilibrio, y  $K_{I_3^-, I^-}$  es el coeficiente de selectividad.

En la primera representación del calibrado (Figura 5.6b, círculos en negro) se obtuvo un buen ajuste a la ecuación teórica (1) con un valor de pendiente híper-Nernstiano de  $S = -84.93$  mV/dec. En este ajuste no se tiene en cuenta el primer punto correspondiente al fondo de yoduro. En la segunda representación (Figura 5.6b, círculos en blanco), se obtuvo un buen ajuste a la ecuación (2) desde el primer punto que corresponde a la disolución que sólo contiene yoduro, siendo en este caso los valores obtenidos para la pendiente y el coeficiente de selectividad de  $S = -73.85$  mV/dec y  $K = 8.8 \times 10^{-5}$ . Comparando ambas gráficas puede observarse que los puntos se solapan desde una concentración de aproximadamente  $7.3 \times 10^{-5}$  M de triyoduro libre, lo cual indica que a partir de esta concentración la respuesta de potencial corresponde sólo a triyoduro para concentraciones mayores a  $7.3 \times 10^{-5}$  M.

Se realizó un segundo estudio experimental sobre la respuesta potenciométrica a triyoduro, efectuando las adiciones de la disolución patrón de triyoduro directamente sobre agua. En este caso, el cálculo teórico de la concentración de triyoduro presente en el medio mostró que la concentración de triyoduro fue significativamente inferior a la concentración total de yoduro, especialmente en las primeras inyecciones, es decir, a concentraciones más bajas. La respuesta dinámica de potencial obtenida por este procedimiento se muestra en la Figura 5.7a y las correspondientes gráficas de calibrado se muestran en la Figura 5.7b.

El salto de potencial correspondiente a la primera adición de la disolución de triyoduro, que en este caso es el primer salto, fue también grande, al igual que en el caso anterior con fondo de yoduro, debido a la respuesta del electrodo a ambos iones, yoduro y triyoduro. De hecho, en la dinámica de este salto se observa un descenso inicial muy rápido seguido de una zona de respuesta más lenta que parece responder a dos cinéticas de respuesta diferentes solapadas.

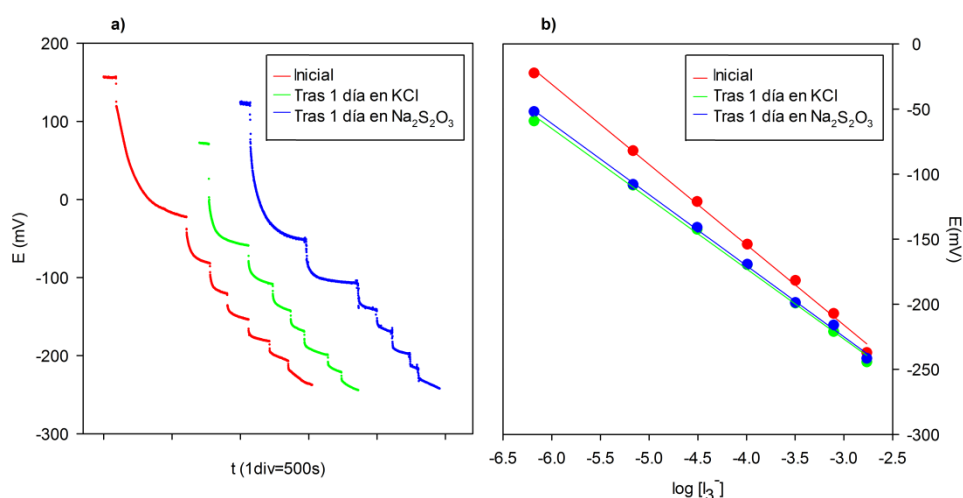


**Figura 5.7. a)** Respuesta dinámica del electrodo hacia concentraciones crecientes de triyoduro (M): (1)  $6.6 \times 10^{-7}$ , (2)  $6.8 \times 10^{-6}$ , (3)  $3.1 \times 10^{-5}$ , (4)  $1.0 \times 10^{-4}$ , (5)  $3.2 \times 10^{-4}$ , (6)  $7.9 \times 10^{-4}$ , (7)  $1.7 \times 10^{-3}$ ; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Al igual que en el caso anterior con fondo de yoduro, se hicieron dos tipos de representaciones, una mostrando el potencial final alcanzado tras cada adición frente al logaritmo de la concentración de triyoduro,  $\log [I_3^-]$  (Figura 5.7b, círculos en blanco), y otra con el potencial mencionado frente al logaritmo de la concentración de triyoduro más la concentración de yoduro multiplicada por la constante de selectividad,  $\log ([I_3^-] + K [I^-])$  (Figura 5.7b, círculos en negro). En estas representaciones puede observarse que, en este caso, las rectas ajustadas se solapan a partir de una concentración más alta que en el estudio anterior ( $3.2 \times 10^{-4}$  M). Esto indica que a concentraciones inferiores a  $3.2 \times 10^{-4}$  M la respuesta del electrodo corresponde a ambas especies, siendo más notable la contribución de yoduro a la respuesta total a concentraciones más bajas. Los valores de pendiente obtenidos fueron  $-61.7$  y  $-65.5$  mV/dec, respectivamente, mientras que el coeficiente de selectividad,  $K_{I_3^-, I^-}$ , obtenido en el ajuste a la ecuación (2) fue en este caso de  $5 \times 10^{-3}$ , es decir, considerablemente más alto que en el estudio anterior (donde su valor era de  $8.8 \times 10^{-5}$ ). Esta influencia de la concentración de las especies sobre los coeficientes de selectividad se corrobora más adelante en el apartado 5.3.3.

Tras diferentes ensayos previos se observó que la línea base inicial no recuperaba completamente su valor inicial después de la primera calibración hacia triyoduro. Por ello se intentó regenerar la membrana para devolverla a su estado inicial utilizando como estrategia el mantener sumergido el electrodo en una disolución de KCl 0.05 M durante una noche. La razón de esta etapa fue que, si el triyoduro había penetrado en la membrana reemplazando al anión cloruro, una exposición a una disolución concentrada del mismo podría dar lugar al intercambio

iónico contrario devolviendo la membrana a su estado inicial. Sin embargo, como se observa en la Figura 5.8a (verde), la línea base no termino de alcanzar el valor inicial aunque consiguió acercarse más a este valor. Por otra parte el electrodo mantuvo una buena respuesta a las inyecciones de triyoduro. La Figura 5.8b (verde) muestra la correspondiente gráfica de calibrado. Como puede observarse, el electrodo todavía presentaba una buena respuesta, disminuyendo ligeramente el valor de su pendiente de calibrado, siendo este de  $-53.9$  mV/dec tras la regeneración en KCl mientras que en el calibrado inicial era de  $-61.7$  mV/dec.

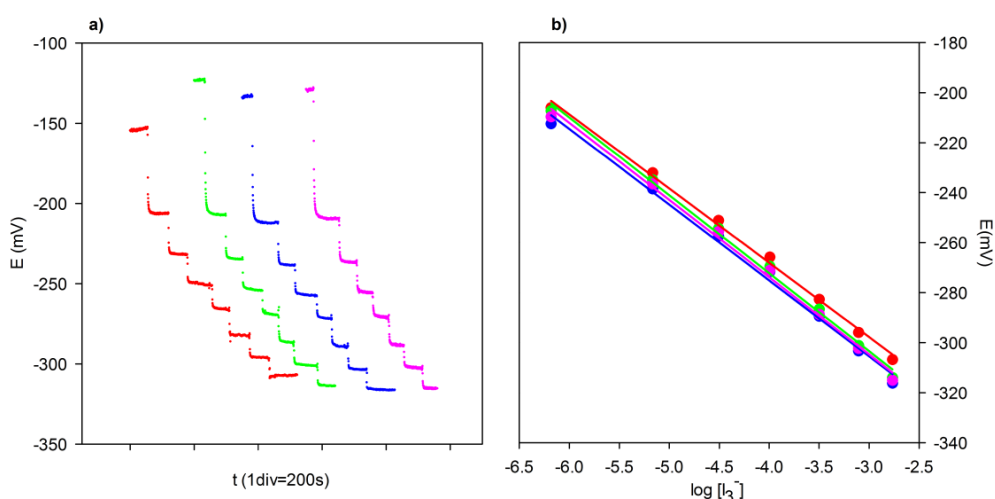


**Figura 5.8. a)** Respuesta dinámica del electrodo, inicial (rojo), después de regeneración en KCl 3 M (verde) y tras regeneración en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2x10<sup>-3</sup> M (azul), hacia concentraciones crecientes de triyoduro. **b)** Gráficas de calibrados, inicial (rojo), después de regeneración en KCl 3 M (verde) y tras regeneración en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2x10<sup>-3</sup> M (azul), hacia triyoduro.

Adicionalmente se probó otra forma de recuperar la línea base tras la exposición a triyoduro consistente en mantener el electrodo inmerso en una disolución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2x10<sup>-3</sup> M) durante una noche, de modo que el triyoduro o el yodo presentes en la membrana fueran extraídos de la misma. Se observó visualmente que la membrana mantuvo el color marrón aparecido tras las exposiciones a triyoduro, incluso después del tratamiento con tiosulfato, por lo que puede suponerse que el triyoduro o el yodo seguían dentro de la membrana, al menos en parte. La calibración después de este tratamiento (Figura 5.8a azul) mostró un acercamiento a la línea base inicial mayor que en el caso anterior pero sin llegar a alcanzarla. Respecto a la gráfica de calibrado mostrada en la Figura 5.8b (azul), prácticamente se superpone con la calibración obtenida tras la regeneración con KCl, obteniendo una pendiente  $-54.6$  mV/dec.

Una segunda estrategia planteada para obtener una respuesta reproducible se basó en exponer prolongadamente el electrodo a una disolución concentrada de triyoduro hasta que éste alcanzara una respuesta constante sin necesidad de etapa de regeneración.

Para el desarrollo de esta metodología el electrodo se mantuvo en una disolución de  $\text{KI}_3$   $1.8 \times 10^{-3}$  M durante un fin de semana, realizando posteriormente calibraciones en agua. Las gráficas dinámicas y de calibrado correspondientes se muestran en la Figuras 5.9. Como puede observarse, las respuestas obtenidas presentan un comportamiento bastante reproducible, especialmente para las tres últimas calibraciones, lo que muestra la estabilización de la respuesta del electrodo. Aunque la línea base disminuyó mucho tras el acondicionamiento con triyoduro, este hecho no repercutió en una pérdida de respuesta a triyoduro, ya que como se observa en la Figura 5.9, el electrodo continuó respondiendo a partir de la nueva línea base desde concentraciones menores a  $10^{-4}$  M. Además, la respuesta fue lineal para el rango de concentraciones ensayado aunque disminuyó la pendiente de la misma ( $S = -30.5 \pm 0.5$  mV/dec).



**Figura 5.9. a)** Respuesta dinámica del electrodo hacia concentraciones crecientes de triyoduro.  
**b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

### 5.3.3. Estudios de selectividad del electrodo

En vista de la buena respuesta del electrodo hacia los aniones yoduro y triyoduro, se decidió evaluar la posible interferencia de otros aniones presentes en el medio. Para ello se determinaron los coeficientes de selectividad,  $K_{i,j}$ , mediante el método de las disoluciones mezcladas.

El procedimiento general consiste en efectuar primeramente dos inyecciones de disolución del ion primario sobre agua, de forma que las concentraciones alcanzadas se mantengan dentro de la zona lineal de calibración del mismo. Una vez que el potencial se ha estabilizado, se efectúan las lecturas de potencial correspondientes a cada inyección, obteniendo con ellas el valor de la pendiente ( $S$ ). A continuación, sobre la misma disolución, se lleva a cabo una inyección de disolución del ion interferente tal que el valor de potencial cambie significativamente. A partir de los valores de potencial obtenidos para el ion primario en la segunda inyección,  $E_i$ , y para el ion interferente,  $E_j$ , se calcula el valor del coeficiente de selectividad a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E_j - E_i = S \log \left( \frac{c_i + K_{i,j}^{|z_i|/|z_j|} c_j}{c_i} \right) \quad (3)$$

Los estudios se efectuaron a dos niveles de concentración de ion primario muy diferentes,  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  M. De este modo se obtuvo la selectividad del electrodo hacia diferentes especies  $j = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{I}_3^-$ , para  $i = \text{I}^-$  y  $\text{I}_3^-$ . Los valores de los diferentes coeficientes de selectividad se muestran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Valores de los coeficientes de selectividad del electrodo obtenidos.

Coeficientes de selectividad				
Anión interferente	$K_{\text{I}^-, j}$		$K_{\text{I}_3^-, j}$	
	$10^{-3}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-5}$ M
$\text{Cl}^-$	$7 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-1}$	No responde	$2 \times 10^{-2}$
$\text{Br}^-$	$4 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-1}$	No responde	$2 \times 10^{-2}$
$\text{NO}_3^-$	$2 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$	No responde	$2 \times 10^{-3}$
$\text{HCO}_3^-$	$2 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-1}$	No responde	$1 \times 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	No responde	No responde	No responde	No responde
$\text{SO}_4^{2-}$	No responde	No responde	No responde	No responde
$\text{I}^-$	--	--	$3 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-1}$
$\text{I}_3^-$	3	$2 \times 10^1$	--	--

Como puede observarse en dicha tabla, los aniones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  no proporcionaron respuesta hasta la máxima concentración ensayada,  $10^{-3}$  M. Por otra parte, los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  presentan coeficientes de selectividad  $K_{\text{I}^-, j}$  del mismo orden de magnitud. Esto supone una diferencia importante con respecto a los electrodos selectivos de iones basados en intercambiadores iónicos convencionales, cuyos coeficientes de selectividad para estos iones siguen el orden de la serie de Hofmeister y tienen diferencias de varios órdenes de

magnitud [35]. Así, los valores de  $K_{I^-,j}$  para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  calculados a partir de los datos obtenidos por Cuartero y cols. [35] son de  $3 \times 10^{-4}$ ,  $4 \times 10^{-2}$  y  $2 \times 10^{-2}$ , respectivamente.

Los coeficientes de selectividad  $K_{I_3^-,j}$  son de uno a dos órdenes de magnitud inferiores a los  $K_{I^-,j}$ , es decir, que los iones mencionados interfieren mucho menos en la determinación de triyoduro que en la de yoduro.

En cuanto a la influencia de la concentración de ion primario sobre los coeficientes de selectividad puede concluirse que no influyen de manera drástica salvo en el caso del  $K_{I^-,I_3^-}$  que cambia de orden de magnitud.

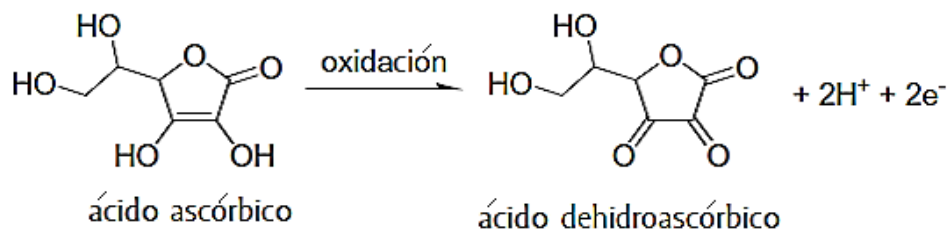
Se realizó un estudio del efecto del pH sobre la respuesta del electrodo hacia yoduro y triyoduro hacia variaciones de pH. Para ello, se sumergió el electrodo en una disolución de yoduro o triyoduro, según el caso, de concentración  $10^{-3}$  M y se modificó el valor de pH de la disolución mediante la adición de pequeños volúmenes de disoluciones de HCl o NaOH, de forma que no variara significativamente el volumen final. De este modo se fueron midiendo los correspondientes valores de pH con el electrodo de vidrio. En ambos casos se observó que el potencial medido no experimentaba variación en el intervalo de pH de aproximadamente 4 a 10.

#### **5.3.4. Aplicación del electrodo desarrollado a la medida de ácido ascórbico en zumos y fármacos**

En cuanto a las aplicaciones analíticas, el electrodo desarrollado puede utilizarse como electrodo indicador en valoraciones potenciométricas en las que el triyoduro sea el valorador o el anión valorado. En las valoraciones potenciométricas no importa el valor absoluto de potencial sino su variación cerca del punto de equivalencia, por lo que no será necesaria una calibración previa y no afectarán las pequeñas derivas de potencial. Este tipo de aplicaciones pueden permitir el uso de este electrodo para la determinación de varias especies reductoras u oxidantes por métodos yodimétricos o yodométricos.

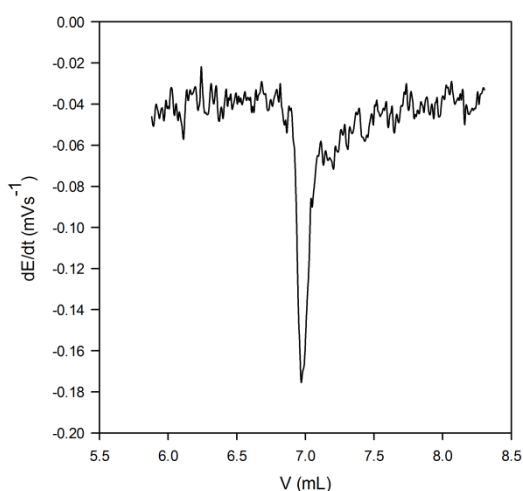
La vitamina C o ácido ascórbico es un antioxidante esencial para el cuerpo humano. Cuando el triyoduro es añadido durante la valoración oxida al ácido ascórbico formando ácido dehidroascórbico (Figura 5.10), mientras que el yodo se reduce a iones yoduro.





**Figura 5.10.** Reacción de oxidación del ácido ascórbico

En primer lugar se realizó una valoración de ácido ascórbico puro y se monitorizó midiendo el potencial con el electrodo desarrollado. La curva de valoración no presentó la forma sigmoideal típica de una valoración potenciométrica, sino que el potencial experimentó un descenso continuo que fue algo más pronunciado en las proximidades del punto de equivalencia. Para localizar mejor este punto se utilizó la primera derivada de la función correspondiente, como se muestra en la Figura 5.11. En ella puede observarse un pico muy definido del que se obtiene el volumen en el punto de equivalencia.



**Figura 5.11.** Derivada de la valoración de 50 mL de ácido ascórbico de concentración 1 g/L con triyoduro 0.084 N.

El método potenciométrico propuesto se aplicó a la determinación de ácido ascórbico en el producto farmacéutico Cebión® y en una selección de zumos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Determinación de ácido ascórbico en zumos y fármacos.

<b>Muestra</b>	<b>Método de Referencia <sup>a</sup></b>	<b>Método Potenciométrico <sup>a</sup></b>
<b>Cebión<sup>®</sup>, g/sobre (recién preparado)</b>	0.954 ± 0.010	0.975 ± 0.009
<b>Disolución de Cebión<sup>®</sup>, g/L (1 sobre a 1 L, 10 días después de la preparación)</b>	0.734 ± 0.008	0.746 ± 0.012
<b>Zumo 1, g/L</b>	0.639 ± 0.017	0.662 ± 0.017
<b>Zumo 2, g/L</b>	0.820 ± 0.014	0.856 ± 0.018
<b>Zumo 3, g/L</b>	0.320 ± 0.013	0.327 ± 0.018
<b>Zumo 4, g/L</b>	0.537 ± 0.009	0.552 ± 0.010
<b>Zumo 5, g/L</b>	0.666 ± 0.019	0.672 ± 0.023

<sup>a</sup> Valor medio ± desviación estándar (para tres determinaciones)

El método de referencia es el método yodimétrico con almidón como indicador visual

A partir de los resultados obtenidos, se llevó a cabo un estudio estadístico comparativo de la precisión y exactitud de ambos métodos. Para la comparación de las precisiones se aplicó el parámetro estadístico F de Snedecor y, una vez comprobado que no había diferencias significativas entre ellas, se aplicó el test  $t_{\text{student}}$  para la comparación de los valores medios.

Los valores obtenidos para F y  $t_{\text{student}}$ , son en todos los casos inferiores a los tabulados, confirmando que no existen diferencias significativas con respecto a la precisión y exactitud entre el nuevo método propuesto por potenciometría y el método de referencia para la determinación de ácido ascórbico.

En el caso de los zumos 2, 3 y 4, el etiquetado indicaba una concentración de vitamina C de 0.30, 0.12 y 0.20 g/L respectivamente. Como puede observarse, los valores obtenidos (0.82, 0.32 y 0.54 g/L respectivamente) son claramente superiores a los comerciales. Esto concuerda con lo encontrado por otros autores [36, 37] que han explicado esta diferencia en base al hecho de que el valor etiquetado corresponde a la cantidad de ácido ascórbico que queda tras su almacenamiento durante un periodo de tiempo cercano a la fecha de caducidad.

## 5.4. Conclusiones

El electrodo de membrana de PVC plastificada con el líquido iónico cloruro de trihexiltetradecilfosfonio [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] al 20% p/p mostró respuesta potenciométrica hacia los aniones triyoduro y yoduro. El electrodo desarrollado se aplicó con buenos resultados a la determinación potenciométrica de ácido ascórbico (vitamina C) en zumos y fármacos. Este electrodo tiene un amplio potencial de aplicación en determinaciones analíticas yodimétricas y yodométricas para la determinación de diversas especies químicas reductoras y oxidantes.

## 5.5. Bibliografía

- [1] D. Wei, A. Ivaska, 'Applications of ionic liquids in electrochemical sensors', *Science Direct* 607 (2008) 126-135
- [2] H. Rahman, C.S. Brazel, 'Ionic liquids: new generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride)', *Polym. Degrad. Stabil.*, 91 (2006) 3371-3382
- [3] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, A.D. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev, 'Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes', *Electroanal.*, 18 (2006) 1416-1421
- [4] H. Suzuki, H. Nakagawa, M. Mifune, Y. Saito, 'Triiodide ion-selective electrode based on manganese(III)-tetraphenylporphine', *Anal. Sci.*, 9 (1993) 351-354
- [5] C. Sánchez-Pedreño, J.A. Ortuño, J. Hernández, 'Determination of chlorine and dissolved oxygen in waters and of ascorbic acid in pharmaceuticals by iodimetric potentiometric titration using a plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrode', *Anal. Chim. Acta*, 333 (1996) 107-113
- [6] K. Farhadi, R. Maleki, M. Shamsipur, 'Triiodide ion-selective polymeric membrane electrode based on a ketoconazole-triiodide ion pair', *Electroanal.* 14 (2002) 11, 760-766
- [7] A. Rouhollahi, M. Shamsipur, 'Triiodide PVC membrane electrode based on a charge-transfer complex of iodine with 2,4,6,8-tetraphenyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane', *Anal. Chem.* 71 (1999) 1350-1353
- [8] K. Farhadi, H. Shaikhlooei, R. Maleki, H. Sharghi, M. Shamsipur, 'Highly selective triiodide polymeric membrane electrode based on tetra(p-chlorophenyl)porphyrinato manganese(III) acetate', *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (2002) 1635-1639

- [9] S. Sadeghi, A. Gafarzadeh, M. A. Naseri, H. Sharghi, 'Triiodide-selective polymeric membrane electrodes based on Schiff base complexes of Cu(II) and Fe(III)', *Sens. Act. B* 98 (2004) 174-179
- [10] G. Khayatian, H. Rezatabar, A. Salimi, 'Charge-transfer triiodide ion-selective electrode based on 7,16-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane', *Anal. Chem.* 21 (2005) 297-302
- [11] J. A. Ortuño, C. Sánchez-Pedreño, J. Hernández, D. J. Oliva, 'Flow-injection potentiometric determination of triiodide by plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrodes and its application to the determination of chlorine-containing disinfectants, *Talanta* 65 (2005) 1190-1195
- [12] M. R. Ganjali, P. Norouzi, S. Shirvani-Arani, M. Salavati-Niasari, 'Novel triiodide PVC-based membrane sensor based on a charge transfer complex of iodine and bis(2-hydroxyacetophenone)butane-2,3-dihydrazone', *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (2005) 1738-1742
- [13] M. R. Ganjali, M. Emami, M. Javanbakht, M. Salavati-Niasari, M. Shamsipur, M. Yousefi, 'Novel triiodide ion-selective polymeric membrane sensor based on mercury-salen', *Sens. Act. B* 105 (2005) 127-131
- [14] G. Khayatian, H. Rezatabar, F. S. Karonian, A. Salimi, 'Triiodide ion-selective electrode based on charge-transfer complex of 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]-hexacosane', *J. Chin. Chem. Soc.* 53 (2006) 1133-1139
- [15] S. Sadeghi, F. Fathi, A. A. Esmaeili, H. Naeimi, 'Novel triiodide ion-selective polymeric membrane electrodes based on some transition metal-Schiff base complexes', *Sens. Act. B* 114 (2006) 928-935
- [16] K. Farhadi, M. Bahram, D. Shokatynia, F. Salehiyan, 'Optimization of polymeric triiodide membrane electrode based on clozapine-triiodide ion-pair using experimental design', *Talanta* 76 (2008) 320-326
- [17] G. Khayatian, F. S. Karoonian, 'Triiodide PVC membrane electrode based on a charge-transfer complex of iodine with ditertbutyl-dicyclohexyl-18-crown-6', *J. Chin. Chem. Soc.* 55 (2008) 1042-1048
- [18] G. Khayatian, L. Masoumzadeh, 'New PVC-membrane electrode based on charge-transfer inclusion complex between  $I_2$  and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane for selective determination of  $I_3^-$  ions', *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 67 (2010) 169-175
- [19] Z. Kormosh, T. Savchuk, S. Korolchuk, Y. Bazel, 'Design and application of a triiodide-selective membrane electrode', *Electroanal.* 23 (2011) 2144-2147

- [20] Z. Kormosh, T. Savchuk, 'New potentiometric sensor for the determination of iodine species', *Mat. Sci. Engin. C* 32 (2012) 2286-2291
- [21] M. Cuartero, M. S. García, J. A. Ortuño, 'Differential dynamic potentiometric responses obtained with anion-selective electrodes for perchlorate, thiocyanate, iodide, nitrate, sulfate, picrate and bis(trifluoromethylsulfonyl) imide', *Electrochim. Acta* 93 (2013) 272-278
- [22] T. Poursaberi, M. Hosseini, M. Taghizadeh, H. Pirelahi, M. Shamshipur, M. R. Ganjali, 'A selective membrane electrode for iodide ion based on a thiopyrilium ion derivative as a new ionophore', *Microchem. J.* 72 (2002) 77-83
- [23] R. Yuan, Y-Q. Chai, D. Liu, D. Gao, J-Z. Li, R-Q. Yu, 'Schiff base complexes of cobalt(II) as neutral carriers for highly selective iodide electrodes', *Anal. Chem.* 65 (1993) 2572-2575
- [24] F. Z. El Aamrani, A. Sastre, M. Aguilar, L. Beyer, A. Florida, 'Iodide-selective electrodes based on the silver(I) complex of a novel N-thiocarbamoylimine-dithioether derivative', *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 247-252
- [25] Y-Q. Song, R. Yuan, M. Ying, Z-Q. Li, Y-Q. Chai, H. Cui, G-L. Shen, R-Q. Yu, 'A highly selective iodide electrode based on the bis(benzoin)-semiethylenediamine complex of mercury(II) as a carrier', *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 47-51
- [26] M. Shamsipur, A. Soleymanpour, M. Akhond, H. Sharghi, M. A. Naseri, 'Iodide-selective carbon paste electrodes based on recently synthesized Schiff base complexes of Fe(III)', *Anal. Chim. Acta* 450 (2001) 37-44
- [27] M. R. Ganjali, T. Poursaberi, M. Hosseini, M. Slavati-Niasary, M. Yousefi, M. Shamshipur, 'Highly selective iodide membrane electrode based on a cerium salen', *Anal. Sci.* 18 (2002) 289-292
- [28] H. R. Pouretedal, M. H. Keshavarz, 'Copper(I)-bathocuproine complex as carrier in iodide-selective electrode', *Talanta* 62 (2004) 223-227
- [29] F. Jalali, M. J. Rajabi, G. Bahrami, M. Shamsipur, 'Preparation of a novel iodide-selective electrode based on iodide-miconazole ion-pair and its application to pharmaceutical analysis', *Anal. Sci.* 21 (2005) 1533-1535
- [30] M. Gholami, A. M. Ghasemi, M. Loghavi, S. Behkami, A. Ahamdi-Dokht-Faraghe, 'Preparation of a miniaturised iodide ion selective sensor using polypyrrole and pencil lead: effect of double-coating, electropolymerisation time, and current density', *Chem. Pap.* 67 (2013) 1079-1086
- [31] M. Lyczewska, M. Kakietek, K. Maksymiuk, J. Mieczkowski, A. Michalska, 'Comparison of trihexadecylalkylammonium iodides as ion-exchangers for polyacrylate and poly(vinyl chloride) based iodide-selective electrodes', *Sens. Act. B* 146 (2010) 283-288

- [32] Z. H. Ibupoto, K. Khun, M. Willander, 'A selective iodide ion sensor electrode based on functionalized ZnO nanotubes', *Sensors* 13 (2013) 1984-1997
- [33] N. V. Shvedene, A. V. Rzhavskaia, I. V. Pletnev, 'Ionic liquids based on quaternary phosphonium cation as active components of solid-state iodide selective electrode', *Talanta* 102 (2012) 123-127
- [34] R.B. Fischer, D.G. Peters, 'A Brief Introduction to Quantitative Chemical Analysis', W.B. Saunders Company, Philadelphia, (1969)
- [35] M. Cuartero, J. A. Ortuño, M. S. García, G. Sánchez, M. Más-Montoya, D. Curiel, 'Benzodipyrrole derivatives as new ionophores for anion-selective electrodes: Improving potentiometric selectivity towards divalent anions', *Talanta* 85 (2011) 1876-1881
- [36] H. S. Lee, G. A. Coates, 'Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: a storage study', *Food Chem.* 65 (1999) 165-168
- [37] C. S. Johnston, D. L. Bowling, 'Stability of ascorbic acid in commercially available orange juices', *J. Am. Diet. Assoc.* 102 (2002) 525-529



# Capítulo 6.

**Estudio de la Respuesta Potenciométrica  
de un Electrodo Selectivo de Iones Basado  
en una Membrana con  
20% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] hacia Aniones  
Cloro-complejos Metálicos**

---





## 6.1. Introducción

Se han efectuado un gran número de estudios sobre el desarrollo de electrodos selectivos para iones metálicos en forma de complejos aniónicos utilizando membranas basadas en plastificantes convencionales, que contienen una sal constituida por un cation orgánico lipofílico y el correspondiente anión halocomplejo. Esta sal es la que actúa como intercambiador de aniones. Como ejemplo pueden citarse los electrodos para hexacloroantimoniato(V) ( $\text{SbCl}_6^-$ ) [1], tetracloroaurato(III) ( $\text{AuCl}_4^-$ ) [2-6], tetraclorotaliato(III) ( $\text{TlCl}_4^-$ ) [7-9], tetracloroferrato(III) ( $\text{FeCl}_4^-$ ) [10, 11], tetraclorocadmiato(II) ( $\text{CdCl}_4^{2-}$ ) [12], triclorocuprato(II) ( $\text{CuCl}_3^-$ ) [13], triclorozincato(II) ( $\text{ZnCl}_3^-$ ) [14], tribromomercuriato(II) ( $\text{HgBr}_3^-$ ) [15], tricloromercuriato(II) ( $\text{HgCl}_3^-$ ) [16-18] y dicianoaurato(I) ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) [19]. Por esta razón, y siendo los clorocomplejos las especies más importantes en las que los metales están presentes en aguas naturales y fluidos hidrotérmicos [20], se decidió ensayar la membrana basada en el líquido iónico  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  para el estudio de la respuesta potenciométrica hacia algunos aniones clorocomplejos metálicos.

Uno de los metales pesados más tóxicos es el cadmio, que penetra en bolsas de agua a través de aguas residuales de las industrias de revestimientos metálicos, baterías de níquel-cadmio, fertilizantes de fosfato, minería, pigmentos, estabilizantes, cerámica y productos metalúrgicos y fotográficos. La presencia de iones cadmio en muchos vertidos industriales es un ejemplo los convierte en altamente tóxicos, afectando a la vida acuática y, en casos extremos, a los seres humanos [21]. Sin embargo, a pesar de la evidente utilidad de los sensores selectivos de cadmio en la monitorización potenciométrica de iones  $\text{Cd}(\text{II})$ , se han encontrado muy pocas publicaciones sobre este tema [22-28]. Además, muchos de estos electrodos presentan baja estabilidad y selectividad, y rangos de concentración y de pH de trabajo muy pequeños [29].

Por otra parte, la determinación de  $\text{Au}(\text{III})$  en disoluciones está plenamente justificada por el alto precio de este metal, ampliamente utilizado no sólo en joyería, sino también en química médica y farmacológica [4]. El anión tetracloroaurato(III) es un anión voluminoso, de carga eléctrica unidad en valor absoluto, características que lo convierten en un anión lipofílico adecuado para que el electrodo selectivo desarrollado proporcione una adecuada respuesta de potencial hacia dicho complejo. En efecto, se han descrito en la bibliografía diversos métodos analíticos en los que el anión tetracloroaurato(III), junto a un contra-ion catiónico, es extraído en fases orgánicas inmiscibles con el agua [30, 31]. Además, como se mencionó anteriormente, también se han publicado trabajos de investigación sobre el desarrollo de

electrodos selectivos para este anión. Así, Molina y cols. [32] obtuvieron experimentalmente el potencial estándar de transferencia del anión tetracloroaurato(III), con una membrana polimérica plastificada con 2-nitrofenil octil éter. El valor obtenido (51 mV) indica que el proceso de transferencia del anión hacia la membrana es relativamente favorable.

El objetivo principal del presente capítulo fue estudiar la respuesta potenciométrica del electrodo selectivo de iones formado por el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  hacia aniones clorocomplejos metálicos de Au(III) y Cd(II). Para ello se realizó en primer lugar un estudio teórico de la proporción de las diferentes especies cloro-complejas presentes en la disolución analito. Así, con las constantes de complejación de los respectivos equilibrios, se calcularon los valores de la relación molar de los complejos y se construyeron los diagramas de distribución correspondientes para los clorocomplejos de Au(III) y Cd(II), en función de la concentración de anión cloruro libre. En segundo lugar, se realizó un estudio experimental de la respuesta potenciométrica hacia el anión cloruro, con el fin de conocer su efecto competitivo sobre la determinación potenciométrica de los clorocomplejos metálicos.

## 6.2. Materiales y métodos

### 6.2.1. Aparatos y electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron con los aparatos y electrodos descritos previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.1.

### 6.2.2. Materiales y reactivos

Además de los reactivos mencionados en capítulos anteriores, se utilizaron los siguientes: Cloruro sódico y sulfato de cadmio(II) decahidratado suministrados por Merck y tetracloroaurato(III) sódico dihidratado suministrado por Sigma Aldrich. En todo momento se usó agua Milli-Q.

Se prepararon disoluciones acuosas de: NaCl 2.5 y 0.5 M, KCl 2.5 y 0.5 M, HCl 2.5 y 0.5 M, y CdSO<sub>4</sub> 0.1 M. Las disoluciones más concentradas de NaCl, KCl y CdSO<sub>4</sub> se prepararon disolviendo la cantidad pesada correspondiente en el volumen necesario de agua y las menos

concentradas, por dilución de las anteriores. Del mismo modo las disoluciones de HCl se prepararon por dilución de la disolución comercial.

Una disolución 0.1 M de  $\text{NaAuCl}_4$  en ácido clorhídrico 0.1 M se consiguió disolviendo la cantidad correspondiente de  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en ácido clorhídrico 0.1 M, y una disolución 0.1 M de  $\text{CdCl}_2$  en ácido clorhídrico 0.1 M, disolviendo la cantidad correspondiente de  $\text{CdCl}_2$  en ácido clorhídrico 0.1 M.

### 6.2.3. Preparación de las membranas plastificadas

La membrana seleccionada fue preparada según el procedimiento descrito previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.3. En este caso se disolvieron 60 mg del líquido iónico  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  y 240 mg de PVC en 3 mL de tetrahidrofurano (THF), para la obtención de la membrana 20% p/p  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$ .

### 6.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron según el procedimiento descrito en el capítulo 4, apartado 4.2.4.

## 6.3. Resultados y discusión

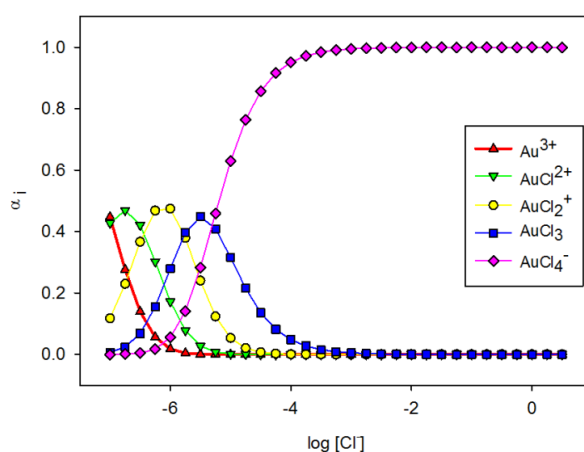
### 6.3.1. Diagramas de distribución de especies para complejos clorurados de Au(III)

En el caso de un sistema químico constituido por una disolución de un ion metálico (M) y un ligando (L) capaz de formar diversas especies complejas con el ion metálico ( $\text{ML}_i$  con  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ), el diagrama de distribución de especies correspondiente consiste en la representación de las fracciones molares de las distintas especies químicas en las que puede encontrarse M, es decir el ion metálico libre y las “n” formas complejas, frente a la concentración libre de ligando L presente en la disolución.

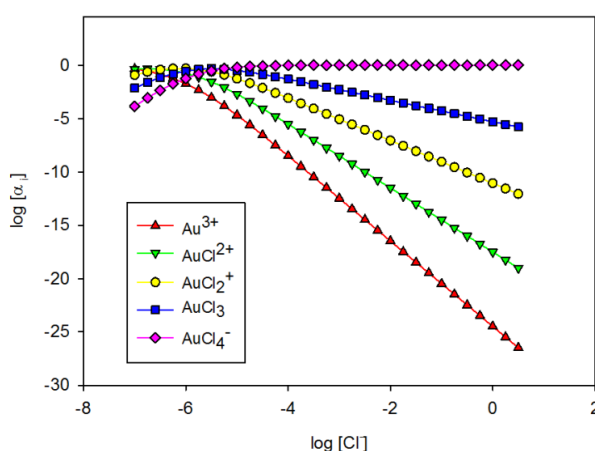
La utilidad de estos diagramas de distribución es doble. Por una parte permiten seleccionar aquella concentración de ligando más apropiada para conseguir una alta fracción

molar o concentración de una cierta especie compleja. Por otra parte, permiten interpretar resultados experimentales obtenidos, como por ejemplo la respuesta potenciométrica de electrodos selectivos en diversas condiciones experimentales.

Las constantes de complejación globales, obtenidas por Mironov y cols. [33] en un estudio de formación de clorocomplejos en agua usadas para la obtención de los diagramas, son  $\log_{10}\beta_1= 6.98$ ,  $\log_{10}\beta_2= 13.42$ ,  $\log_{10}\beta_3= 19.19$ ,  $\log_{10}\beta_4= 24.49$ . Las Figuras 6.1 y 6.2 muestran el correspondiente diagrama de distribución, en formas semilogarítmica y logarítmica respectivamente, de las diferentes especies de Au(III) presentes en el sistema. Como puede observarse, la fracción molar de la especie  $\text{AuCl}_4^-$  que es la que más afecta a la respuesta potenciométrica del electrodo, alcanza un tramo de meseta con un valor próximo a la unidad desde concentraciones de cloruro libre bastante bajas (aproximadamente  $10^{-4}$  M).



**Figura 6.1.** Diagrama de distribución de especies para la formación de clorocomplejos de Au(III).

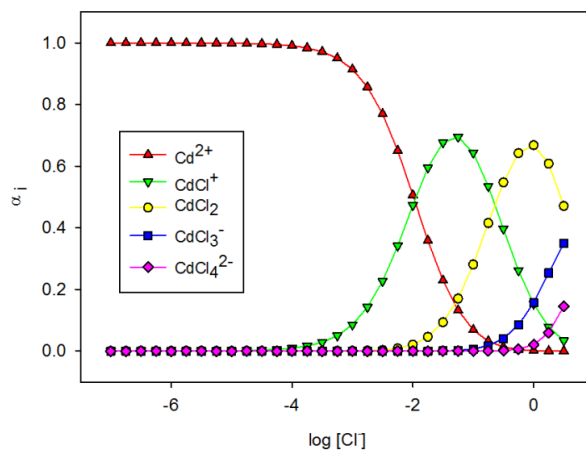


**Figura 6.2.** Diagrama de distribución de especies en forma logarítmica para la formación de clorocomplejos de Au(III).

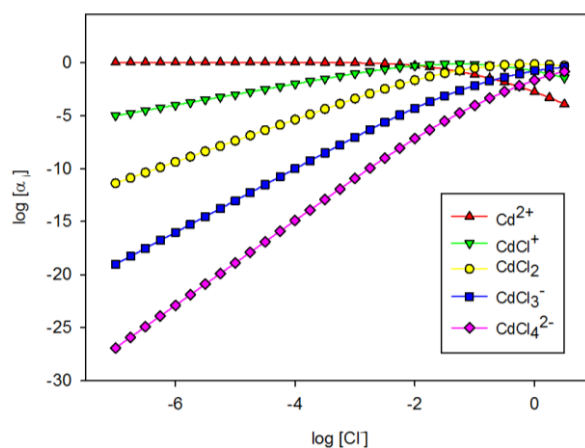
### 6.3.2. Diagramas de distribución de especies para complejos clorurados de Cd(II)

A partir de los valores de las constantes de complejación sucesivas obtenidas por Bazarkina y cols. [34], se obtuvieron los siguientes valores de las constantes de complejación globales para la formación de clorocomplejos de Cd(II):  $\log_{10}\beta_1= 1.97$ ,  $\log_{10}\beta_2= 2.61$ ,  $\log_{10}\beta_3= 1.98$  y  $\log_{10}\beta_4= 1.10$ . Con estos valores se construyeron los diagramas de complejación que se muestran en las Figuras 6.3 y 6.4.

En este caso, la especie con carga negativa unidad ( $\text{CdCl}_3^-$ ) no corresponde como en el caso del Au(III) a la de mayor número de coordinación, sino a la especie anterior. Como puede observarse en su correspondiente curva, es necesario que la concentración de cloruro alcance valores mucho más altos que en el caso del Au(III), para que el valor de la fracción  $\alpha$  correspondiente de la especie  $\text{CdCl}_3^-$  sea significativo.



**Figura 6.3.** Diagrama de distribución de especies para la formación de clorocomplejos de Cd(II).



**Figura 6.4.** Diagrama de distribución de especies en forma logarítmica para la formación de clorocomplejos de Cd(II).

Las especies que según consideraciones teóricas y estudios experimentales publicados [35-37], presentan más lipofilia y por tanto afinidad hacia la fase membrana, son las especies de carga unidad. Por ello, y puesto que la membrana preparada puede actuar como intercambiador aniónico, nuestros estudios se focalizaron en utilizar medios que favorecieran la presencia de tetracloroaurato(III) y triclorocadmato(II), respectivamente.

Por otra parte, el electrodo responde también a cloruro, y por tanto es necesario plantear situaciones de compromiso que tengan en cuenta ambas especies.

### **6.3.3. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión cloruro**

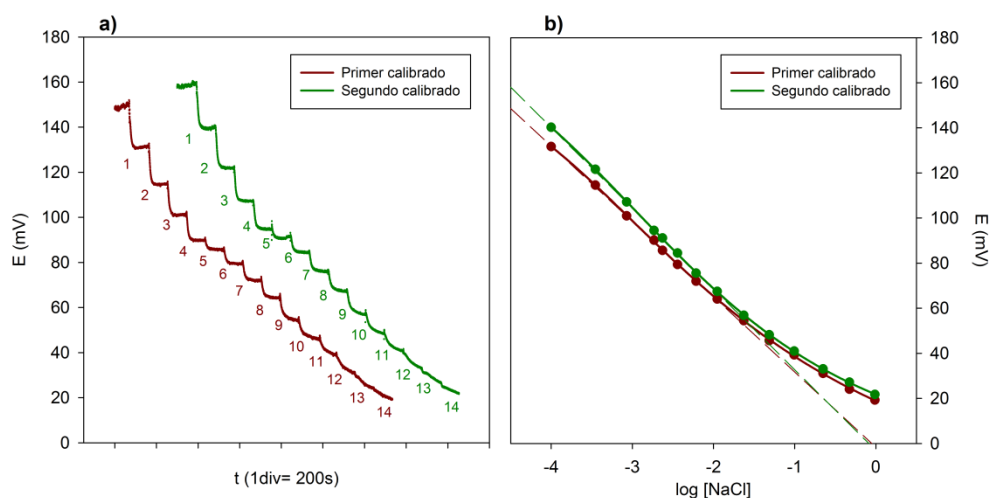
Debido a que el objetivo último de la investigación planteada en este capítulo es comprobar si el electrodo selectivo construido con la membrana de PVC plastificada con el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , responde a cloro-complejos metálicos aniónicos, se decidió efectuar previamente un estudio en profundidad de la respuesta del electrodo hacia el anión complejante cloruro. Como se comprobó en el apartado anterior, es necesaria una cierta concentración de cloruro libre en la disolución para alcanzar valores altos de la fracción de las especies cloro-complejas aniónicas de los diversos iones metálicos estudiados. La respuesta del electrodo hacia cloruro compite, modulada con el valor de su correspondiente coeficiente de selectividad, con la respuesta potenciométrica hacia el anión halocomplejo metálico, lo que influye en el valor del límite de detección del electrodo hacia este último.

Adicionalmente Se estudió la respuesta de potencial hacia diversos compuestos químicos que proporcionan anión cloruro en disolución como son sus sales sódica y potásica, así como ácido clorhídrico. El objetivo era comprobar si el catión que acompaña al cloruro influye en la respuesta del electrodo. No hay que olvidar que, aunque el líquido iónico utilizado en la construcción de la membrana puede actuar esencialmente como intercambiador aniónico proporcionando de este modo una respuesta a cloruro, la respuesta de potencial global de la membrana es la resultante de la respuesta al anión y catión, por lo que puede verse afectada por la naturaleza de este último.

#### **6.3.3.1. Respuesta potenciométrica hacia cloruro sódico**

Se estudió en primer lugar la respuesta del electrodo selectivo que incorpora la membrana de cloruro de polivinilo y el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , hacia concentraciones crecientes de

cloruro sódico. Para ello, se realizaron dos calibraciones iguales en días consecutivos. Las respuestas dinámicas y sus correspondientes calibrados se muestran en la Figura 6.5.



**Figura 6.5. a)** Respuesta dinámica de potencial hacia concentraciones crecientes de cloruro sódico (M): (1)  $1.0 \times 10^{-4}$ , (2)  $3.5 \times 10^{-4}$ , (3)  $8.5 \times 10^{-4}$ , (4)  $1.8 \times 10^{-3}$ , (5)  $2.4 \times 10^{-3}$ , (6)  $3.6 \times 10^{-3}$ , (7)  $6.1 \times 10^{-3}$ , (8)  $1.1 \times 10^{-2}$ , (9)  $2.4 \times 10^{-2}$ , (10)  $4.9 \times 10^{-2}$ , (11)  $9.9 \times 10^{-2}$ , (12)  $2.2 \times 10^{-1}$ , (13)  $4.7 \times 10^{-1}$ , (14)  $9.7 \times 10^{-1}$ ; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

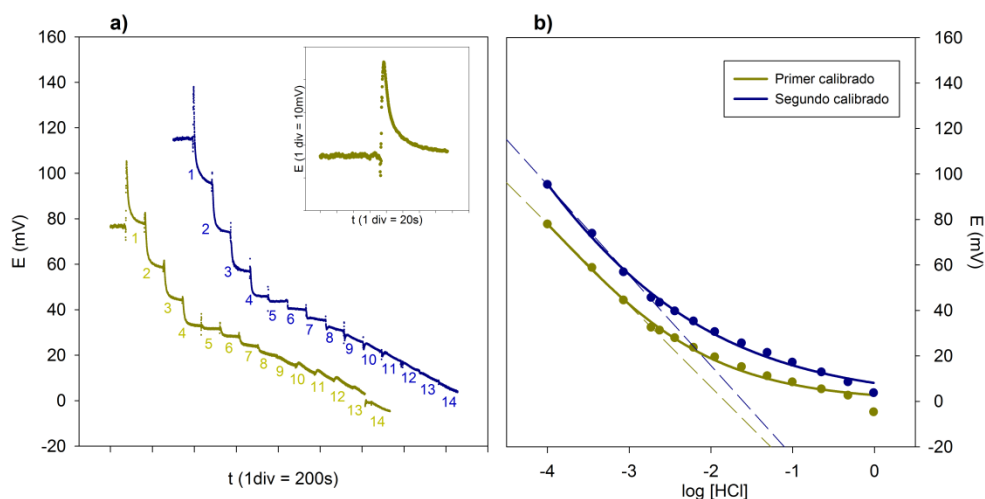
Como puede observarse, para concentraciones bajas e intermedias el potencial disminuye rápidamente después de cada inyección hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario. Sin embargo, para las concentraciones más altas ensayadas, a partir de aproximadamente  $10^{-1}$  M, el potencial no se estabiliza después de cada adición, presentando una deriva negativa. En cuanto a la comparación entre la respuesta dinámica entre calibraciones en días consecutivos, puede concluirse que no hay diferencias significativas.

En cuanto a las gráficas de calibrado, las dos son muy parecidas, con la salvedad de un ligero desplazamiento de los valores de potencial hacia valores superiores. Ambas presentan una zona lineal entre  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  M seguida de una zona de curvatura en la que el electrodo presenta menos respuesta a cloruro. Los puntos de la zona lineal se ajustaron a una regresión de primer orden obteniendo los valores de pendiente -33.4 y -35.8 mV/dec, es decir, valores claramente sub-Nernstianos. La diferencia de potencial obtenida entre las concentraciones mínima y máxima ensayadas ( $10^{-4}$  y  $9 \times 10^{-1}$  M) fue de 112.4 y 118.5 mV, respectivamente.

La pendiente sub-Nernstiana obtenida, así como la pérdida de respuesta a concentraciones muy elevadas de cloruro sódico podrían deberse a fallos en la permeoselectividad aniónica de la membrana.

### 6.3.3.2. Respuesta potenciométrica hacia ácido clorhídrico

En segundo lugar se estudió la respuesta del electrodo hacia concentraciones crecientes de ácido clorhídrico. Igualmente se realizaron dos calibrados en días consecutivos, cuyas respuestas dinámicas y sus correspondientes gráficas de calibrado se muestran en la Figura 6.6.



**Figura 6.6. a)** Respuesta dinámica de potencial hacia concentraciones crecientes de ácido clorhídrico (M): (1)  $1.0 \times 10^{-4}$ , (2)  $3.5 \times 10^{-4}$ , (3)  $8.5 \times 10^{-4}$ , (4)  $1.8 \times 10^{-3}$ , (5)  $2.4 \times 10^{-3}$ , (6)  $3.6 \times 10^{-3}$ , (7)  $6.1 \times 10^{-3}$ , (8)  $1.1 \times 10^{-2}$ , (9)  $2.4 \times 10^{-2}$ , (10)  $4.9 \times 10^{-2}$ , (11)  $9.9 \times 10^{-2}$ , (12)  $2.2 \times 10^{-1}$ , (13)  $4.7 \times 10^{-1}$ , (14)  $9.7 \times 10^{-1}$ ; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

En los primeros saltos se observa un rápido ascenso de potencial, que continúa con la disminución del mismo hasta un valor prácticamente estable. Estos saltos no monotónicos a bajas concentraciones pueden ser debidos a una respuesta catiónica hacia protón seguida de una respuesta aniónica hacia cloruro. Además, del mismo modo que ocurría con la sal NaCl, a bajas o intermedias concentraciones, el potencial disminuye rápidamente después de cada inyección hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario. Sin embargo, a partir de una concentración de cloruro en torno a  $1.0 \times 10^{-2}$  M, la disminución es más lenta y no llega a estabilizarse, presentando deriva negativa. En cuanto a la comparativa de la respuesta dinámica entre calibraciones en días consecutivos, tampoco se observan diferencias significativas salvo la variación en la línea base.

Lo más interesante desde el punto de vista dinámico es el carácter no monotónico de la respuesta de potencial hacia las concentraciones inferiores de HCl ensayadas, especialmente



para las primeras inyecciones de muestra. Este tipo de respuesta consiste en una variación en el sentido de cambio del potencial durante un mismo escalón de concentración. Es decir, que mientras que la perturbación de concentración introducida es creciente, y por tanto monotónica, la respuesta de potencial no lo es.

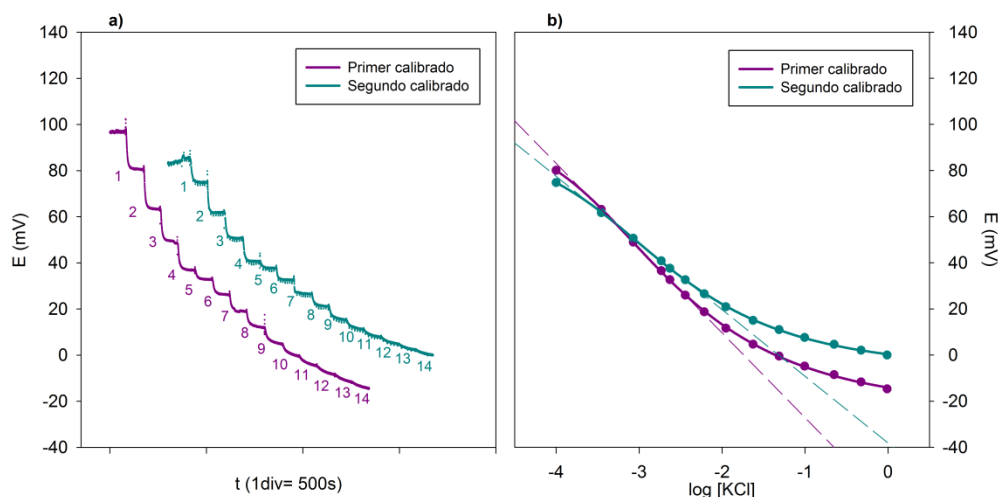
En la Figura 6.6a se ha ampliado en un recuadro la respuesta obtenida para la primera inyección de HCl. Puede observarse cómo la línea base es muy estable en agua y cómo al inyectar el HCl se produce un rápido sobredisparo de potencial hacia valores positivos, seguido de un lento descenso. Este tipo de respuesta no monotónica suele atribuirse a la respuesta hacia dos iones diferentes, presentando ambas respuestas diferentes cinéticas. En nuestro caso, el rápido ascenso de potencial se debería a la respuesta a protón, y el descenso posterior a la respuesta a cloruro. Este carácter no monotónico va desapareciendo para las inyecciones de clorhídrico de concentraciones superiores, en las que se observa un comportamiento más parecido al obtenido para NaCl.

Respecto a las gráficas de calibrado, los tramos linearizables se encuentran en este caso entre  $10^{-4}$  y  $2 \times 10^{-3}$  M de HCl, con pendientes  $-35.9$  y  $-39.7$  mV/dec para la primera y segunda calibración, respectivamente. Los valores totales de variación de potencial entre la concentración mínima y máxima ensayadas fueron de  $82.6$  y  $91.6$  mV respectivamente.

### **6.3.3.3. Respuesta potenciométrica hacia cloruro potásico**

Se estudió en tercer lugar la respuesta del electrodo hacia disoluciones de cloruro potásico. Del mismo modo se realizaron dos calibrados sobre agua en días consecutivos, cuyas respuestas dinámicas y sus correspondientes calibrados se muestran en la Figura 6.7.

El comportamiento dinámico es muy parecido al obtenido con cloruro sódico. Como en ese caso, se observan unas disminuciones de potencial rápidas a concentraciones bajas e intermedias, que a partir de una concentración en torno a  $10^{-1}$  M no llegan a estabilizarse, presentando una deriva negativa.



**Figura 6.7. a)** Respuesta dinámica de potencial hacia concentraciones crecientes de cloruro potásico (M): (1)  $1.0 \times 10^{-4}$ , (2)  $3.5 \times 10^{-4}$ , (3)  $8.5 \times 10^{-4}$ , (4)  $1.8 \times 10^{-3}$ , (5)  $2.4 \times 10^{-3}$ , (6)  $3.6 \times 10^{-3}$ , (7)  $6.1 \times 10^{-3}$ , (8)  $1.1 \times 10^{-2}$ , (9)  $2.4 \times 10^{-2}$ , (10)  $4.9 \times 10^{-2}$ , (11)  $9.9 \times 10^{-2}$ , (12)  $2.2 \times 10^{-1}$ , (13)  $4.7 \times 10^{-1}$ , (14)  $9.7 \times 10^{-1}$ ; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Sin embargo, como puede observarse en las correspondientes gráficas de calibrado mostradas en la Figura 6.7b, la diferencia entre la primera y segunda calibración es mayor que en el caso del cloruro sódico, observándose en el caso de cloruro potásico una disminución en la respuesta total de potencial, que pasa de 94.8 mV en la primera calibración a 74.8 mV en la segunda, y en el valor de la pendiente, que pasa de -36.8 a -28.9 mV, respectivamente. Por otra parte, los valores de cambio total de potencial y pendiente, junto con el intervalo de respuesta lineal ( $8.5 \times 10^{-4}$  -  $3.6 \times 10^{-4}$  M) son inferiores a los correspondientes con cloruro sódico.

Las diferencias observadas en la respuesta del electrodo a cloruro sódico y cloruro potásico pueden ser debidas a la mayor lipofilia relativa del catión potasio con respecto al sodio.

#### 6.3.4. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión tetracloroaurato(III)

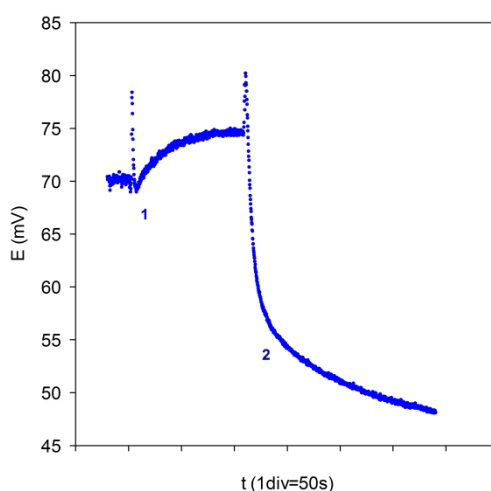
Como se mencionó en la introducción, el anión tetracloroaurato(III) presenta *a priori* las características químicas adecuadas para que el electrodo selectivo desarrollado, basado en la membrana polimérica plastificada con el líquido iónico, proporcione una respuesta de

potencial hacia el mismo. Por ello, se realizó un estudio de la respuesta del electrodo hacia dicho anión sobre agua y sobre un fondo de ácido clorhídrico 0.1 M.

#### 6.3.4.1. Respuesta potenciométrica en agua

Con objeto de evitar en lo posible la interferencia del anión cloruro, las inyecciones de la disolución de tetracloroaurato(III), preparada en medio clorhídrico (apartado 6.2.2.), se realizaron sobre agua. De este modo, la concentración de ácido clorhídrico que queda en el medio es únicamente la aportada por los pequeños volúmenes de muestra inyectados. Sin embargo, como se mostró en el diagrama de distribución de los clorocomplejos de Au(III) (Figura 6.1), concentraciones excesivamente bajas de cloruro (inferiores a  $10^{-4}$  M) hacen que los valores de la fracción molar de la especie  $\text{AuCl}_4^-$  disminuyan drásticamente.

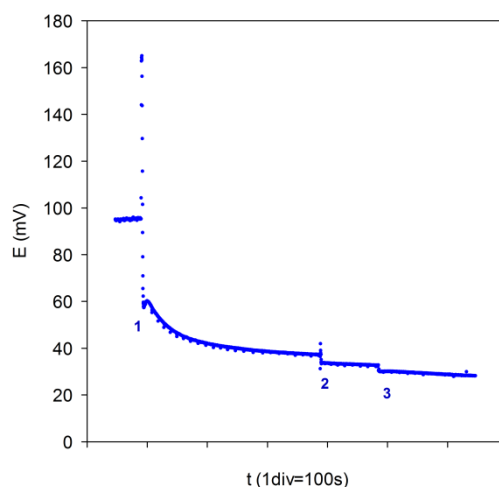
La respuesta del electrodo para dos inyecciones consecutivas de 5 y 50  $\mu\text{L}$  de la disolución de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M preparada en HCl 0.1 M, sobre 50 mL de agua, se muestra en la Figura 6.8. Se observa inicialmente un rápido sobredisparo de potencial después de cada adición, atribuible al aumento en la concentración de ácido clorhídrico, como se observó anteriormente en el estudio de la respuesta hacia HCl. En la segunda inyección, a continuación del sobredisparo, se observa una respuesta aniónica. Sin embargo, a la vista de los resultados obtenidos para HCl, esta respuesta no puede ser inequívocamente atribuida al anión  $\text{AuCl}_4^-$  ya que a la misma puede también contribuir el aumento en la concentración de HCl en la disolución. Por esta razón, se procedió a continuación a estudiar la respuesta a  $\text{AuCl}_4^-$  sobre un fondo de ácido clorhídrico.



**Figura 6.8.** Respuesta dinámica de potencial hacia concentraciones crecientes de  $\text{AuCl}_4^-$  sobre un fondo de agua: (1) inyección de 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M, (2) inyección de 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M.

### 6.3.4.2. Respuesta potenciométrica en medio ácido clorhídrico

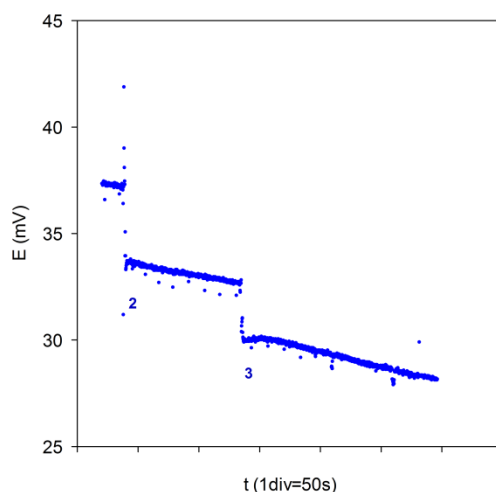
La Figura 6.9 muestra la respuesta dinámica de potencial obtenida al inyectar en primer lugar un volumen de 2 mL de HCl 2.5 M sobre 50 mL de agua (línea base inicial), a fin de obtener una concentración final en el medio de aproximadamente 0.1 M HCl. A continuación se inyectaron sendas inyecciones de 5 y 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M preparada en HCl 0.1 M. Debido a la alta concentración de ácido clorhídrico, estas últimas proporcionaron una concentración de  $\text{AuCl}_4^-$  en el medio de  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M respectivamente.



**Figura 6.9.** Respuesta dinámica de potencial del electrodo sobre 50 mL de agua de (1) 2 mL de HCl 2.5 M, y (2, 3) inyecciones de 5 y 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M, respectivamente.

Como puede observarse, la inyección de HCl 2.5 M produce un salto no monotónico de potencial con respuesta final hacia cloruro, en concordancia con lo obtenido en el estudio anterior de la respuesta hacia HCl. Por otra parte, las inyecciones de la disolución de  $\text{AuCl}_4^-$  producen una respuesta aniónica pequeña, que ahora sí puede atribuirse inequívocamente al anión  $\text{AuCl}_4^-$ . Con objeto de apreciar mejor estos saltos, una ampliación de los mismos se ha reflejado en la Figura 6.10.

En dicha figura se observan pequeños y rápidos descensos de potencial, de 3.6 y 2.5 mV, respectivamente, seguidos de una lenta deriva negativa. Sin embargo, En la Figura 6.8 se observaba una disminución del potencial bastante superior (26 mV frente a 2.5 mV), lo que corrobora que dicha mayor respuesta era debida al incremento de HCl en la disolución.



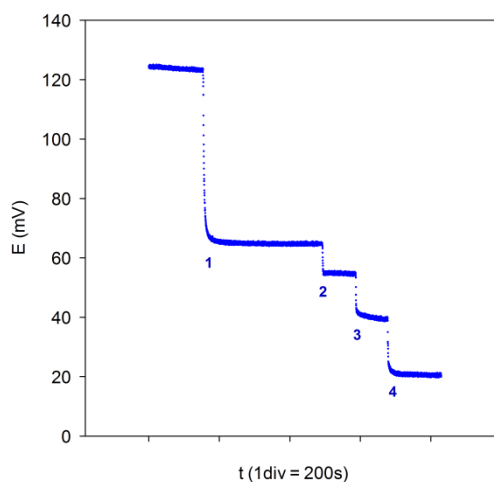
**Figura 6.10.** Ampliación de la respuesta dinámica de potencial del electrodo hacia concentraciones crecientes de  $\text{AuCl}_4^-$  sobre un fondo de  $\text{HCl}$  0.1 M: (2) inyección de 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M, (3) inyección de 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{AuCl}_4^-$  0.1 M.

### 6.3.5. Estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia el anión triclorocadmato(II)

En el caso del cadmio se optó por estudiar la respuesta utilizando además del fondo de ácido clorhídrico, un fondo de cloruro sódico, ya que debido a la menor acidez del cadmio con relación al oro, es posible disminuir la acidez sin que se presenten fenómenos de hidrólisis. Para la concentración de cloruro utilizada en el caso del oro ( $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$ ) el valor de la fracción molar de la especie triclorocadmato(II) ( $\alpha = 6 \times 10^{-3}$ ) conduce a valores bajos del clorocomplejo. Por ello, para el estudio de la respuesta hacia triclorocadmato(II) se incrementó la concentración de cloruro en el medio a 0.5 M.

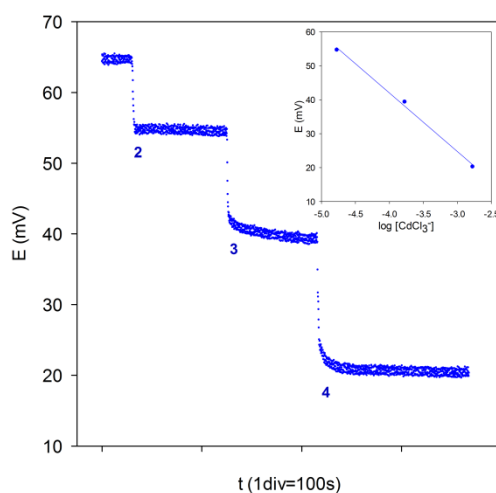
#### 6.3.5.1. Respuesta potenciométrica en medio cloruro sódico

La Figura 6.11 muestra la respuesta dinámica de potencial obtenida al inyectar cloruro sódico sobre un fondo de agua, a fin de alcanzar una concentración final de 0.5 M, seguido de tres inyecciones consecutivas de volúmenes de la disolución de triclorocadmato(II) para conseguir valores de concentración de  $\text{Cd(II)}$  de  $1.7 \times 10^{-5}$ ,  $1.7 \times 10^{-4}$  y  $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ , respectivamente. Como puede observarse se obtuvo la respuesta esperada para cloruro seguida de rápidas respuestas aniónicas de carácter monotónico y asintótico, atribuibles a la especie  $\text{CdCl}_3^-$ .



**Figura 6.11.** Respuesta dinámica de potencial hacia (1) NaCl 0.5 M, y (2, 3, 4)  $\text{CdCl}_3^-$   $1.7 \times 10^{-5}$ ,  $1.7 \times 10^{-4}$  y  $1.7 \times 10^{-3}$  M, respectivamente.

En la Figura 6.12 se han representado los saltos de potencial ampliados de las tres inyecciones de la disolución de  $\text{CdCl}_3^-$ , que proporcionan respuestas crecientes, sub-Nernstianas y monotónicas. En la gráfica inserta en el interior se ha representado el potencial de cada salto frente al correspondiente  $\log[\text{CdCl}_3^-]$ , obteniéndose una buena correlación lineal de pendiente  $-17.2$  mV/dec.

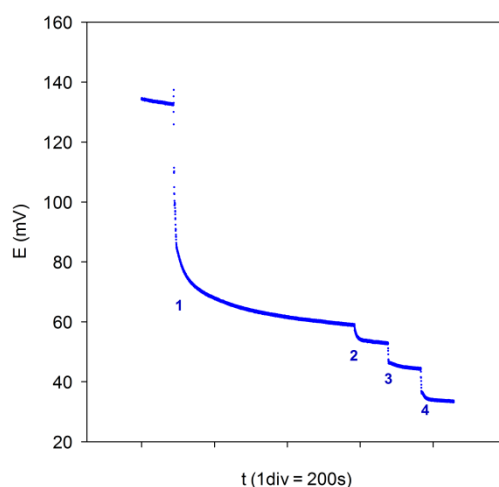


**Figura 6.12.** Respuesta dinámica de potencial hacia concentraciones crecientes de  $\text{CdCl}_3^-$  sobre un fondo de NaCl 0.5 M: (2)  $1.7 \times 10^{-5}$ , (3)  $1.7 \times 10^{-4}$ , y (4)  $1.7 \times 10^{-3}$  M.

### 6.3.5.2. Respuesta potenciométrica en medio ácido clorhídrico

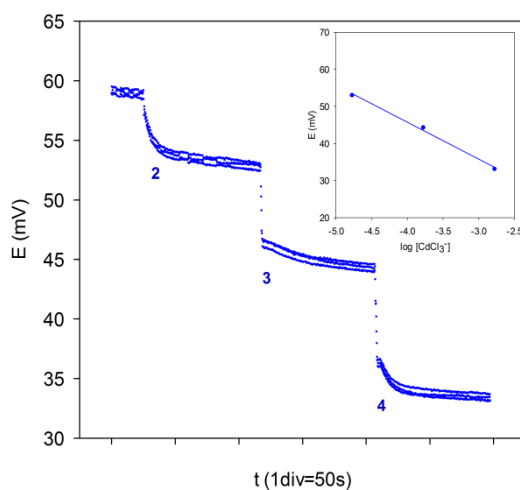
En la Figura 6.13 se muestran las respuestas dinámicas de potencial obtenidas en las mismas condiciones de concentración de las inyecciones de disolución de  $\text{CdCl}_3^-$ , pero sobre

un fondo de ácido clorhídrico, a fin de realizar una comparativa de ambos casos. Como puede observarse, los resultados obtenidos son relativamente similares a los obtenidos con cloruro sódico.



**Figura 6.13.** Respuesta dinámica de potencial hacia (1) HCl 0.5 M, y (2, 3, 4)  $\text{CdCl}_3^-$   $1.7 \times 10^{-5}$ ,  $1.7 \times 10^{-4}$  y  $1.7 \times 10^{-3}$  M, respectivamente.

En la Figura 6.15, y de forma similar al caso anterior, se han representado los saltos de potencial ampliados de las tres inyecciones de la disolución de  $\text{CdCl}_3^-$ , sobre fondo de ácido clorhídrico.



**Figura 6.15.** Respuesta dinámica de potencial hacia concentraciones crecientes de  $\text{CdCl}_3^-$  sobre un fondo de NaCl 0.5 M: (2)  $1.7 \times 10^{-5}$ , (3)  $1.7 \times 10^{-4}$ , y (4)  $1.7 \times 10^{-3}$  M.

Los saltos de potencial observados son algo inferiores a los obtenidos en el fondo de NaCl. Sin embargo, se obtiene también una correlación lineal, en este caso de pendiente -9.96 mV/dec.

## 6.4. Conclusiones

Se estudió la respuesta potenciométrica del electrodo mencionado hacia Au(III) y Cd(II) en medio cloruro. Los estudios previos realizados sobre la respuesta potenciométrica a cloruro aportada por diferentes compuestos, NaCl, HCl y KCl, mostraron una buena respuesta de potencial aunque con pendientes sub-Nernstianas. Hay que destacar que, en presencia de HCl se produjeron respuestas transitorias de potencial no monotónicas, atribuidas a una respuesta conjunta a protón y cloruro. Respecto a los iones metálicos mencionados, se obtuvo una respuesta aniónica del potencial a partir de concentraciones bajas, del orden de  $10^{-5}$  M. Los valores de pendiente de las gráficas de calibrado fueron muy sub-Nernstianos, lo que se atribuyó esencialmente a la interferencia de la alta concentración de cloruro presente. Estos resultados contrastan con los publicados para electrodos selectivos de clorocomplejos de Au(III) y Cd(II) basados en intercambiadores de aniones y plastificantes convencionales en los que se obtienen pendientes Nernstianas. Se puede concluir que la presencia del líquido iónico en alta proporción produce una compresión en la serie de Hofmeister, que se manifiesta en un acercamiento aproximación entre la respuesta de los aniones del comienzo y final de la serie.

Para la aplicación de la respuesta potenciométrica de la membrana estudiada al desarrollo y explotación de electrodos selectivos para la determinación de oro y cadmio, sería conveniente efectuar estudios experimentales adicionales desarrollando membranas poliméricas integradas por líquidos iónicos y plastificantes convencionales.

## 6.5. Bibliografía

- [1] C. Sánchez-Pedreño, J. A. Ortuño, J. Álvarez, 'Coated-wire ion-selective electrode for the determination of antimony (V)' *Anal. Chem.* 63 (1991) 764-766
- [2] J. A. Ortuño, T. Pérez Ruiz, C. Sánchez-Pedreño, 'Coated-wired ion-selective electrode for the determination of gold (III)', *Anal. Chim. Acta* 185 (1986) 351-354
- [3] J. A. Ortuño, M. C. Torrecillas, C. Sánchez-Pedreño, 'Construcción de electrodos selectivos de iones para flujos continuos y su aplicación en FIA. Determinación potenciométrica de Au(III)', *Química Analítica* 7 (1988) 311-321
- [4] E. V. Makotchenko, V. V. Kokovkin, 'Solid contact  $[\text{AuCl}_4]^-$ -selective electrode and its application for evaluation of gold (III) in solutions', *Rus. J. Gen. Chem.* 80 (2010) 1733-1737



- [5] A. G. Fogg, A. A. Al-Sibaai, 'Ion-selective electrode for the determination of gold based on safranin o tetrachloroaurate(III)', *Anal. Lett.* 9 (1976) 33-38
- [6] S. M. S. Hassan, E. M. Elnemma, M. A. Hamada, 'Nitron tetrachloroaurate(III) electrodes with poly(vinyl chloride) and liquid membranes for the selective determination of gold', *Talanta* 38 (1991) 561-566
- [7] A. V. Kopytin, P. Gabor-Klatsmanyi, V. P. Izvekov, E. Pungor, G. A. Yagodin, 'Investigation of ion-selective electrodes based on quaternary phosphonium salts: Part 2. A tetrachlorothallate(III) ion-selective electrode', *Anal. Chim. Acta*, 162 (1984) 123-132
- [8] C. Sánchez-Pedreño, J. A. Ortuño, M. C. Torrecillas, 'Coated-wired ion-selective electrode for the determination of thallium (III)', *Analyst* 111 (1986) 1359-1361
- [9] M. M. Hassanien, Kh. S. Abou.El-Sherbini, G. A. E. Mostafa, 'A novel tetrachlorothallate (III)-PVC membrane sensor for the potentiometric determination of thallium (III)', *Talanta* 59 (2003) 383-392
- [10] R. W. Cattrall, C-P. Pui, 'Coated wire ion selective electrode for the determination of iron (III)', *Anal. Chem.* 75 (1975) 93-95
- [11] G. Ekmekci, D. Uzun, G. Somer, S. Kalayci, 'A novel iron (III) selective membrane electrode based on venzo-18crown-6-crown ether and its applications', *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 36-40
- [12] E. M. Rakhman'ko, S. V. Lomako, V. L. Lomako, 'Chloride response of a cadmium chloride electrode', *J. Anal. Chem.* 56 (2001) 957-962
- [13] R. W. Cattrall, C-P. Pui, 'A coated-wire ion-selective electrode responsive to chlorocuprate(II) ions', *Anal. Chim. Acta* 83 (1976) 355-360
- [14] R. W. Cattrall, C-P. Pui, 'A coated wire ion-selective electrode for the determination of zinc(II)', *Anal. Chim. Acta* 87 (1976) 419-427
- [15] J. A. Ortuño, C. Sánchez-Pedreño, M. C. Torrecillas, 'Construcción de electrodos selectivos para la determinación de mercurio (II). Aplicación en análisis por inyección en flujo', *Anales de química* 87 (1989) 88-94
- [16] A. V. Kopytin, P. Gabor-Klatsmanyi, V. P. Izvekov, E. Pungor, G. A. Yagodin, 'A trichloromercurate (II) ion-selective electrode based on the tetradecylphosphonium salt in polyvinyl chloride', *Anal. Chim. Acta*, 148 (1983) 35-40
- [17] E. M. Rakhman'ko, S. V. Lomako, V. L. Lomako, 'Chloride-selective film electrode based on trinonyloctadecylammonium trichloromercurate', *J. Anal. Chem.* 55 (2000) 363-366
- [18] R. W. Cattrall, C-P. Pui, 'Coated wire ion selective electrodes for the determination of mercury (II)', *Anal. Chem.* 48 (1976) 552-556

- [19] A. V. Kopytin, E. N. Pyatova, A. F. Zhukov, Yu. A. Politov, K. E. German, A. Yu. Tszadve, 'Ion-selective sensors for determining  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  with membranes based on ionic liquid tetradecylphosphonium dicyanoaurate', *J. Anal. Chem.* 63 (2008) 888-890
- [20] H. L. Barnes, 'Solubilities of Ore Minerals', in 'Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits', ed. Wiley, New York, (1979) 404-460
- [21] A. P. De Los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, L. J. Lozano, S. Sánchez, J. I. Moreno, C. Godínez, 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', *J. Chem. Eng.* 55 (2010) 605-608
- [22] A. C. Stevens, H. Freiser, 'Coated-wire cadmium ion-selective electrode based on the bidentate neutral carrier 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine', *Anal. Chim. Acta* 248 (1991) 315-321
- [23] P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. B. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, 'Transduction of selective recognition of heavy metal ions by chemically modified field effect transistors (CHEMFETs)', *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10573-10582
- [24] S. K. Srivastava, V. K. Gupta, S. Jain, 'A PVC-based benzo-15-crown-5 membrane sensor for cadmium', *Electroanalysis* 8 (1996) 938-940
- [25] R. J. W. Lugtenberg, R. J. M. Egbrink, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, 'Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> selective chemically modified field effect transistors based on thioamide functionalized 1,3-alternate calix[4]arenes', *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 1353-1358
- [26] V. K. Gupta, P. Kumar, 'Cadmium(II)-selective sensors based on dibenzo-24-crown-8 in PVC matrix', *Anal. Chim. Acta* 389 (1999) 205-212
- [27] M. Javanbakht, A. Shabani-Kia, M. R. Darvich, M. R. Ganjali, M. Shamsipur, 'Cadmium(II)-selective membrane electrode based on a synthesized tetrol compound', *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 75-81
- [28] V. K. Gupta, P. Kumar, B. Mangla, 'PVC Based Monoaza-18-crown-6 Membrane Potentiometric Sensors for Cadmium', *Electroanalysis* 12 (2000) 752-756
- [29] M. Shamsipur, M. H. Mashhadizadeh, 'Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4', *Talanta* 53 (2001) 1065-1071
- [30] J. A. Ortuño, T. Pérez Ruiz, C. Sánchez-Pedreño, P. Molina Buendía, '1,2,4,6-tetraphenylpyridinium perchlorate as a reagent for ion- association complex formation and its use for the spectrophotometric determination of gold', *Microchem. J.* 30 (1984) 71-78
- [31] K. Yamamoto, I. Satoshi, 'Liquid-liquid distribution of ion associates of tetrahalogenoaurate(III) with quaternary ammonium counter ions', *Anal. Sci.*, 11 (1995) 643-649

- [32] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, 'Physical insights of salt transfer through solvent polymeric membranes by means of electrochemical methods', *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296-13303
- [33] I. V. Mironov, E. V. Makotchenko, 'The hydrolysis of  $\text{AuCl}_4^-$  and the stability of aquachlorohydroxocomplexes of gold(III) in aqueous solution', *J. Solution Chem.* 38 (2009) 725-737
- [34] E. F. Bazarkina, A. V. Zotov, N. N. Akinfiyev, 'Pressure-dependent stability of cadmium chloride complexes: potentiometric measurements at 1–1000 bar and 25°C', *Geol. Ore Dep.* 52 (2010) 167-178
- [35] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 24 (1888) 247
- [36] C. Coll, R. H. Labrador, R. Martínez-Máñez, J. Soto, F. Sancenón, M. J. Seguí, E. Sánchez, 'Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes', *Chem. Comm.* 24 (2005) 3033-3035
- [37] K. Wojciechowski, M. Kucharek, W. Wróblewski, P. Warszynski, 'On the origin of the Hofmeister effect in anion-selective potentiometric electrodes with tetraalkylammonium salts', *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 204-211



# Capítulo 7.

**Desarrollo de un Electrodo Selectivo de Iones Basado en una Membrana con 50% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] y su Aplicación a la Determinación Potenciométrica de Cloruro, Bicarbonato, Sulfato, Nitrato, Citrato, Tartrato y Acetato**

---



## 7.1. Introducción

En los últimos años se ha incrementado de forma importante el interés por desarrollar nuevos materiales para la fabricación de membranas capaces de mejorar la respuesta potenciométrica en términos de selectividad, estabilidad y límite de detección sin el uso de plastificantes ni ionóforos. De este modo se consigue aumentar simultáneamente el tiempo de vida del electrodo.

El grupo de Shvedene y cols. [1] utilizaron por primera vez membranas para electrodos selectivos de iones compuestas únicamente por un líquido iónico y un polímero. Desde entonces ha ido en aumento el número de estudios basados en ISEs compuestos por este tipo de membranas ha ido en aumento. En concreto, Peng y cols. [2] fabricaron por primera vez una membrana compuesta exclusivamente por PVC y el líquido iónico cloruro de trihexiltetradecilfosfonio. La composición de dicha membrana fue 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y 80% p/p PVC y con ella se consiguió una respuesta Nernstiana hacia los aniones  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$  y salicilato, con valores de pendiente de -26.7, -55.1, -57.8 y -61.2 mV/dec respectivamente en un rango de concentraciones de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}$  M y tras un acondicionamiento en NaCl 0.01 M.

Posteriormente, Gourishetty y cols. [3] estudiaron la respuesta potenciométrica de varios electrodos formados también por PVC y el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  en distintas proporciones (20%, 43% y 66% p/p) hacia los aniones  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$  y salicilato. Estos autores encontraron que, aunque las pendientes mejoraban al aumentar la cantidad de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  en la membrana alcanzando valores Nernstianos al aumentar la proporción de líquido iónico, el electrodo con 43% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  mostró un intervalo de respuesta lineal mayor que los otros dos electrodos con 20% y 66% p/p, reduciendo además la zona de respuesta super-Nernstiana.

Aunque el electrodo desarrollado y utilizado en la presente investigación, compuesto por una membrana formada con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y 80% p/p PVC, proporcionó resultados prometedores en la determinación de diversos compuestos de interés, tales como ibuprofeno y ácido ascórbico, se decidió no obstante desarrollar un nuevo electrodo formado por dicho líquido iónico, aumentando la proporción del mismo en la membrana. Así, la investigación en este capítulo se centró en el estudio de la respuesta potenciométrica de un electrodo formado por una membrana con 50% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y 50% p/p PVC, ampliando además el grupo de aniones estudiados, tanto inorgánicos ( $HCO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ , además de  $Cl^-$  y  $NO_3^-$ ) como orgánicos (citrato, tartrato y acetato).

## 7.2. Materiales y métodos

### 7.2.1. Aparatos y electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron con los aparatos y electrodos descritos previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.1.

### 7.2.2. Materiales y reactivos

Además de los reactivos mencionados en capítulos anteriores, se utilizaron los siguientes: Citrato sódico y acetato sódico fueron suministrados por Sigma Aldrich y tartrato sódico por Probus. El suero fisiológico Vitulia, con NaCl 0.154 M en agua para inyectables, fue suministrado por Laboratorios ERN. En todo momento Se usó agua Milli-Q.

Para la realización de los calibrados se prepararon disoluciones acuosas de: NaCl 2.5, 0.5, 0.05 y 0.154 M, NaHCO<sub>3</sub> 0.5 M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, NaNO<sub>3</sub> 0.5 M, citrato sódico 0.5 y 0.005 M, tartrato sódico 0.5 y 0.005 M, y acetato sódico 0.5 y 0.005 M.

Las disoluciones concentradas se prepararon disolviendo la cantidad pesada correspondiente en el volumen necesario de agua. Las disoluciones más diluidas se prepararon tomando alícuotas de la disolución madre y llevándolas al volumen deseado.

### 7.2.3. Preparación de las membranas plastificadas

Las membranas seleccionadas fueron preparadas según el procedimiento descrito previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.3. La Tabla 7.1 muestra la composición y características morfológicas de las membranas preparadas.

**Tabla 7.1.** Composición de las membranas y características morfológicas de las mismas.

Líquido iónico	IL (%)	IL (mg)	PVC (mg)	Apariencia
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	20	60	240	Transparente y flexible
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	50	150	150	Transparente y flexible
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	70	210	90	Transparente y poco consistente



#### **7.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos**

Las medidas potenciométricas se realizaron según el procedimiento descrito en el capítulo 4, apartado 4.2.4. En este caso, se esperó un tiempo determinado (120 s para los aniones inorgánicos y 30 s para los aniones orgánicos) después de cada inyección de analito, y antes de efectuar la siguiente.

#### **7.2.5. Caracterización SEM-EDX**

La caracterización de las membranas fue realizada según el procedimiento descrito en el capítulo 5, apartado 5.2.6.

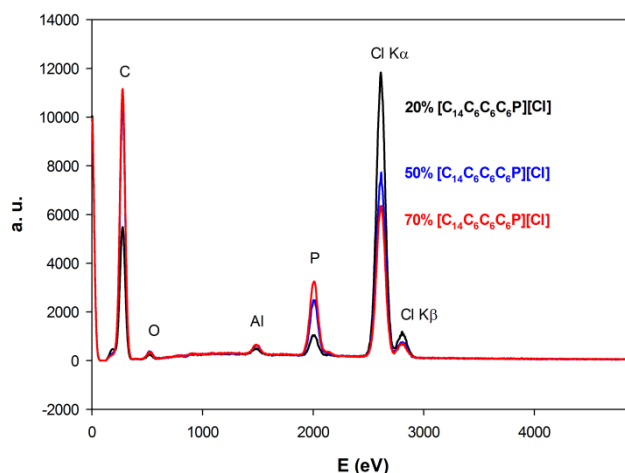
### **7.3. Resultados y discusión**

La membrana construida con el líquido iónico 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  se utilizará en este capítulo únicamente a efectos comparativos ya que ha sido analizada y estudiada en los capítulos 4, 5 y 6.

#### **7.3.1. Caracterización de las membranas frescas con 20, 50 y 70% p/p $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ por SEM-EDX**

Con el fin de llevar a cabo un estudio comparativo se efectuó la caracterización morfológica de las membranas y se obtuvieron los correspondientes espectros EDX antes y después de los ensayos potenciométricos. En la Figura 7.1 se muestra el espectro EDX de las membranas estudiadas. En este caso el elemento traza es el fósforo, ya que carbono, hidrógeno y cloro son elementos presentes tanto en el líquido iónico y la matriz de PVC.

Todos los espectros presentan los picos característicos correspondientes a los elementos C, P y Cl. Puede observarse que la altura relativa de los picos para el trazador P se corresponde con la proporción del líquido iónico en la membrana, indicando un alto grado de homogeneidad en la composición de las membranas frescas.



**Figura 7.1.** Espectros EDX de la membranas frescas con 20, 50 y 70% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ .

La membrana construida con 70% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  resultó ser extremadamente frágil. Teniendo esto en cuenta y los resultados obtenidos por Gourishetty y cols. [3] comentados anteriormente, en este capítulo y en el siguiente se decidió trabajar con el electrodo construido con la membrana de 50% p/p del líquido iónico. Adicionalmente se amplió el estudio de la respuesta de potencial del hacia un grupo mayor de aniones, inorgánicos (cloruro, bicarbonato, nitrato y sulfato) y orgánicos (citrato, tartrato y acetato).

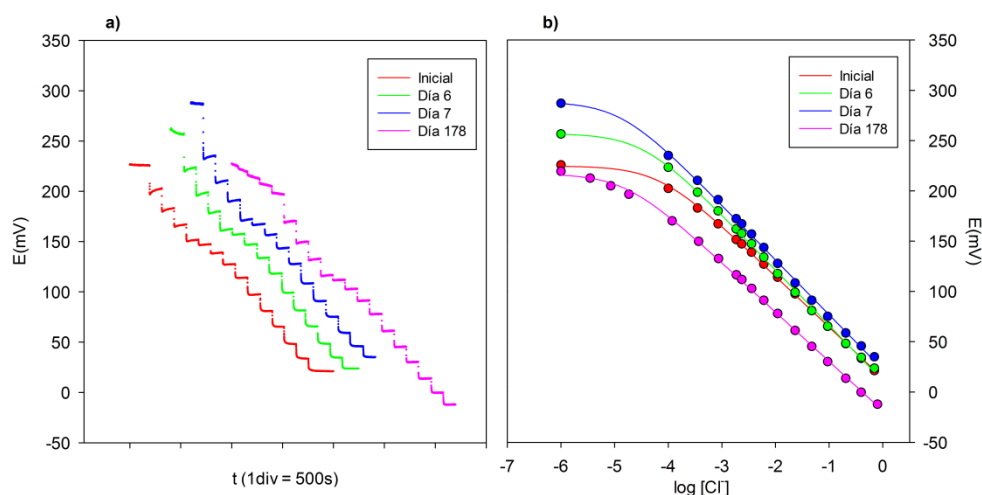
### 7.3.2. Respuesta potenciométrica hacia aniones inorgánicos

#### 7.3.2.1. Respuesta potenciométrica hacia cloruro

La respuesta dinámica de potencial del electrodo obtenida para adiciones crecientes de cloruro sódico se muestra en la Figura 7.2a (rojo). En ella se observan descensos rápidos de potencial tras cada adición, debidos a la respuesta potenciométrica hacia el anión cloruro. En las primeras inyecciones se observa una respuesta ligeramente no monotónica, constituida por un rápido descenso del potencial seguido de un lento ascenso del mismo hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Para las siguientes inyecciones la respuesta es monotónica y se alcanza rápidamente un valor de potencial constante. La correspondiente gráfica de calibrado se muestran en la Figura 7.2b (rojo).

Con objeto de estudiar la reproducibilidad de la respuesta del electrodo hacia cloruro entre diferentes días, se efectuaron también calibraciones similares a la anterior en los días 6 y 7. Con objeto de averiguar el tiempo de vida del electrodo, se hizo una calibración posterior tras un

largo periodo de tiempo (178 días). En este caso se ensayaron también concentraciones más bajas a fin de definir mejor el tramo curvo de la gráfica. Los resultados obtenidos para estas tres calibraciones se muestran en las Figuras 7.2a en verde, azul y rosa respectivamente, y los parámetros de calibración obtenidos se recogen en la Tabla 7.2.



**Figura 7.2.** Comparativa de la respuesta de electrodo a cloruro, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

**Tabla 7.2.** Parámetros de calibración del electrodo formado por la membrana con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  hacia concentraciones crecientes de cloruro.

Día	Pendiente (mV/dec)	$E^0$ (mV)	Límite de detección (M)	Variación total de potencial (mV)
1	-50.6	13.9	$6.8 \times 10^{-5}$	205.4
6	-55.0	11.3	$3.4 \times 10^{-5}$	237.2
7	-54.4	22.4	$1.3 \times 10^{-5}$	252.9
178	-49.1	-18.7	$1.6 \times 10^{-5}$	239.4

La comparación entre los resultados obtenidos en los diferentes días que se reflejan en la Tabla 7.2 muestra una evolución favorable en el valor de la pendiente y del límite de detección durante los primeros días (1-7). El valor de pendiente alcanzado en los días 6 y 7 se encuentra próximo al valor teórico, lo que implica un comportamiento Nernstiano. Al cabo de 178 días, la pendiente baja ligeramente mientras que el límite de detección se mantiene prácticamente constante. Por otra parte, la línea base experimenta un ligero ascenso en los primeros días (1-7), volviendo a su valor primitivo a largo plazo.

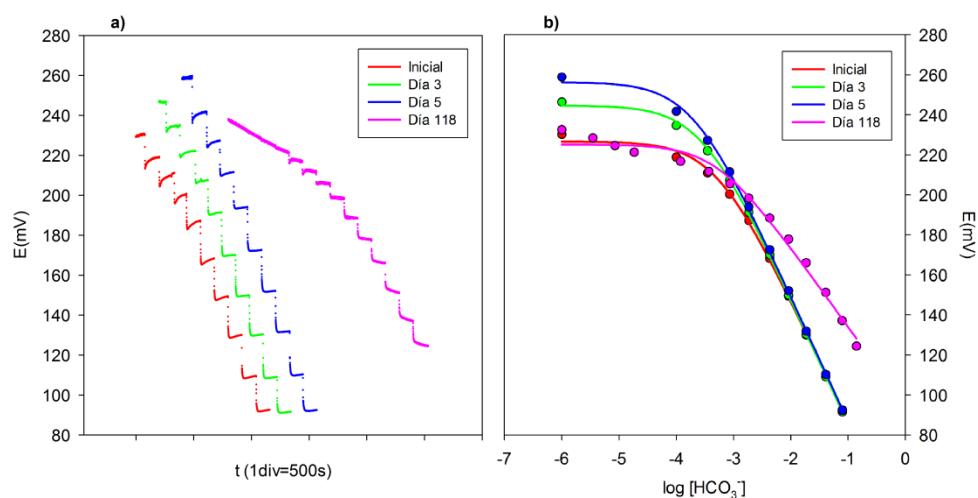
A la vista de los resultados puede concluirse que el electrodo presenta una respuesta a cloruro bastante reproducible, con un intervalo de linealidad entre  $10^{-4}$  y  $8 \times 10^{-1}$  M, si bien resulta necesario efectuar calibraciones periódicas para fines analíticos debido sobre todo a variaciones en el potencial estándar. El tiempo de vida del electrodo puede por tanto considerarse muy elevado ya que no se observa una pérdida apreciable de respuesta al menos en seis meses.

### 7.3.2.2. Respuesta potenciométrica hacia bicarbonato

La respuesta dinámica del electrodo obtenida para adiciones crecientes de bicarbonato sódico se muestra en rojo en la Figura 7.3a. En ella puede apreciarse que el electrodo responde a partir de bajas concentraciones de bicarbonato.

Al igual que ocurría con cloruro, para las primeras inyecciones se observa una ligera respuesta no monotónica, constituida por un rápido sobredisparo de potencial, seguida de una lenta relajación hasta alcanzar un valor de potencial prácticamente constante. En las siguientes inyecciones la respuesta de potencial es monotónica y se alcanza rápidamente un valor de potencial constante. La correspondiente gráfica de calibrado se muestra en rojo en la Figura 7.3b.

Al igual que para el anión anterior, se estudió la reproducibilidad de la respuesta del electrodo a corto (5 días) y largo plazo (118 días). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.3 con fines comparativos y los parámetros de calibración obtenidos se recogen en la Tabla 7.3.



**Figura 7.3.** Comparativa de la respuesta de electrodo a bicarbonato, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

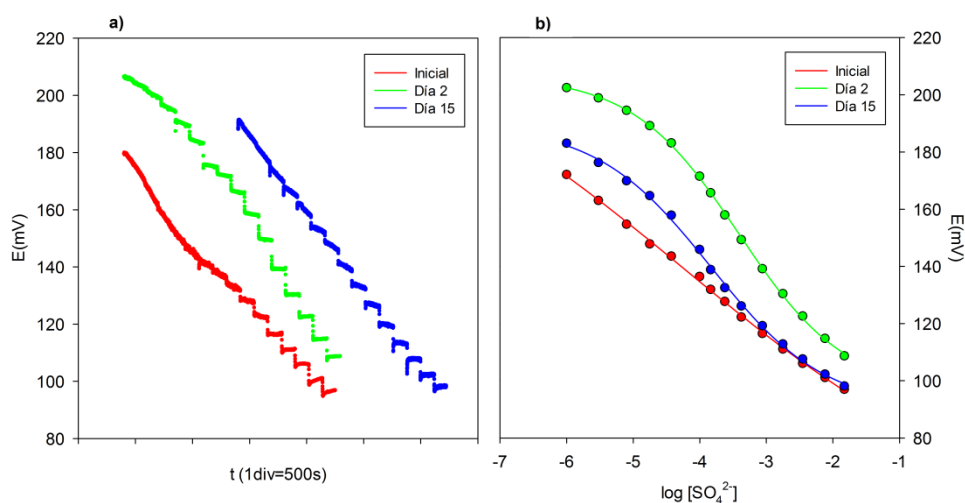
**Tabla 7.3.** Parámetros de calibración del electrodo formado por la membrana con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  hacia concentraciones crecientes de bicarbonato.

Día	Pendiente (mV/dec)	$E^0$ (mV)	Límite de detección (M)	Variación total de potencial (mV)
1	-61.1	25.5	$5.1 \times 10^{-4}$	136.8
2	-62.8	22.4	$3.0 \times 10^{-4}$	155.0
5	-62.8	23.8	$2.0 \times 10^{-4}$	165.7
118	-40.0	94.1	$5.0 \times 10^{-4}$	113.0

Se observa un comportamiento muy reproducible durante los primeros días, especialmente en los valores de pendiente y potencial formal. El límite de detección va mejorando ligeramente, como consecuencia del aumento en el potencial de la línea base. Sin embargo, a largo plazo la respuesta a bicarbonato se reduce de forma significativa, lo que se manifiesta en una pendiente bastante menor.

### 7.3.2.3. Respuesta potenciométrica hacia sulfato

La respuesta potenciométrica del electrodo obtenida para el anión sulfato mostró un comportamiento peculiar con respecto a los aniones anteriores. En la respuesta dinámica correspondiente (Figura 7.4a) se observó que, después de las primeras inyecciones, el potencial presentaba una deriva continua tras cada adición, no llegando a estabilizarse en el tiempo de medida establecido (120 segundos). Para las inyecciones correspondientes a concentraciones más altas la respuesta fue no monotónica y se alcanzaron valores de potencial más estables. Debido a la deriva observada para las primeras inyecciones, las correspondientes gráficas de calibrado (Figura 7.4b) deben analizarse con cierta cautela. En ellas se observa una reproducibilidad entre días peor que para los aniones anteriormente estudiados.



**Figura 7.4.** Comparativa de la respuesta de electrodo a sulfato, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

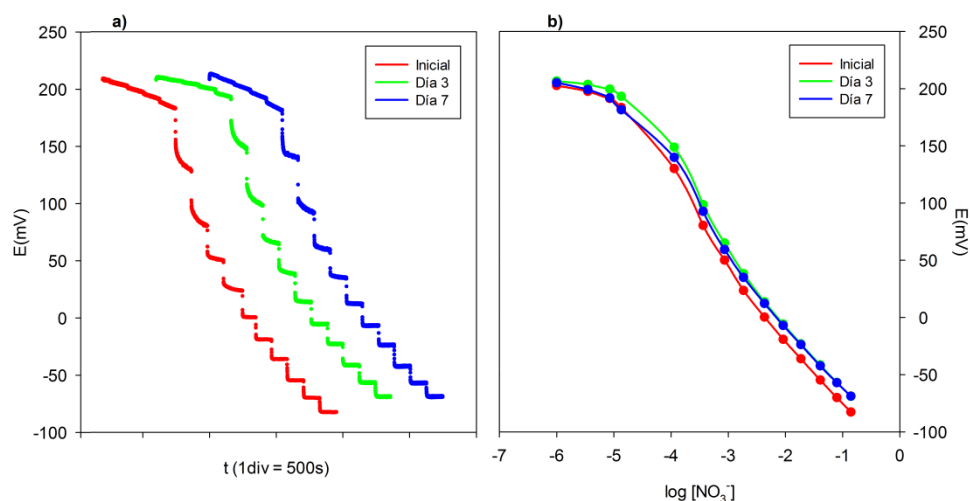
Debido a que los datos experimentales no se ajustan a la ecuación de Nernst modificada (capítulo 4, apartado 4.2.4.) no se han determinado los correspondientes parámetros de calibración.

### 7.3.2.4. Respuesta potenciométrica hacia nitrato

El último anión inorgánico estudiado fue el nitrato. La variación total de potencial, obtenida a partir de la diferencia entre la línea base y el valor alcanzado para la concentración más alta, fue mayor que las obtenidas para todos los aniones anteriores.

En cuanto al comportamiento dinámico (Figura 7.5a), se observa una ligera deriva de potencial a concentraciones muy bajas, una zona intermedia de concentraciones en las que la respuesta es monotónica, asintótica y lenta, y una zona final en la que la respuesta es monotónica y rápida. En esta zona, una vez alcanzado el valor de potencial mínimo, la respuesta es muy estable.

En las gráficas de calibrado (Figura 7.5b) se observan también tres zonas: a concentraciones bajas la respuesta de potencial es baja, a concentraciones intermedias la respuesta es hiper-Nernstiana, y a concentraciones altas la respuesta es lineal y próxima al valor Nernstiano.



**Figura 7.5.** Comparativa de la respuesta de electrodo a nitrato, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

El tipo de comportamiento observado coincide con el descrito por diversos autores [6, 7] para electrodos selectivos de iones basados en membranas poliméricas plastificadas con disolventes moleculares, cuando dichos electrodos se exponen a disoluciones que contienen un

ion más afín a la membrana que el correspondiente ion intercambiable inicialmente presente en ella. En nuestro caso estos iones serían nitrato y cloruro, respectivamente.

En cuanto a la reproducibilidad de la respuesta a nitrato en diferentes días, puede concluirse que es muy buena, especialmente a partir de la segunda calibración. Los parámetros de calibración se determinaron utilizando los criterios específicos recomendados por la IUPAC para electrodos que presentan una zona de comportamiento híper-Nernstiano [8]. En el caso del límite de detección, se proponen cuatro criterios alternativos. En nuestro caso, hemos utilizado el límite de detección alcanzable que utiliza la concentración correspondiente a la intersección del tramo Nernstiano con la curva a bajas concentraciones.

Los parámetros de calibración obtenidos se recogen en la Tabla 7.4. Como puede observarse se obtiene un valor muy bajo para el límite de detección.

**Tabla 7.4.** Parámetros de calibración del electrodo formado por la membrana con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  hacia concentraciones crecientes de nitrato.

Día	Pendiente (mV/dec)	$E^{0'}$ (mV)	Límite de detección (M)	Variación total de potencial (mV)
1	-52.0	-127.1	$2.4 \times 10^{-5}$	290.5
3	-49.4	-111.1	$2.7 \times 10^{-5}$	276.7
7	-48.1	-110.0	$2.6 \times 10^{-5}$	277.5

### 7.3.2.5. Cálculo de los coeficientes de selectividad

Los resultados obtenidos al estudiar de forma individual la respuesta del electrodo hacia diversos aniones inorgánicos, muestran que el electrodo proporciona respuesta de potencial para todos ellos, siendo la respuesta más alta la obtenida para nitrato. A partir de los valores del potencial formal correspondientes a cada ion podrían obtenerse valores para los coeficientes de selectividad correspondientes. Se trataría de un método para determinación de coeficientes basado en *disoluciones separadas*. Sin embargo, desde un punto de vista analítico es más real usar un método basado en *disoluciones mezcladas*, en el que se mide el potencial de electrodo en presencia de ambos iones juntos y se compara con el obtenido en presencia del ion primario sólo. Este tipo de método es más realista ya que se parece más a las muestras reales, en la que ambos iones pueden estar presentes.

En nuestro caso, el ion primario es el anión cloruro y los iones potencialmente interferentes son bicarbonato, sulfato y nitrato. Para el cálculo de los coeficientes de selectividad,  $K_{i,j}$ ,

mediante el método de las disoluciones mezcladas, se siguió el procedimiento general descrito previamente (capítulo 5, apartado 5.3.3.). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.5.

**Tabla 7.5.** Valores de coeficientes de selectividad para el anión cloruro.

Anión interferente	$K_{\text{cloruro, anión interferente}}$
$\text{HCO}_3^-$	0.15
$\text{NO}_3^-$	39
$\text{SO}_4^{2-}$	0.043

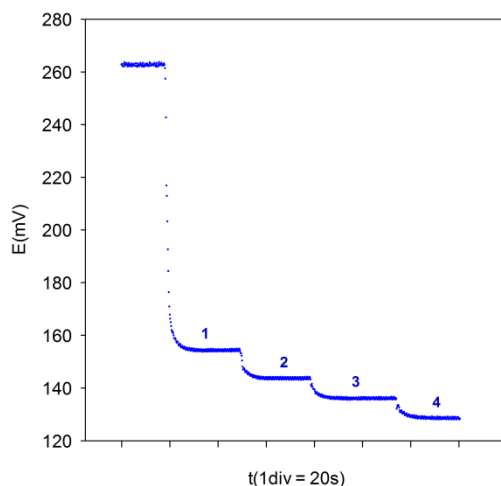
En vista de los resultados, podemos decir que el electrodo responde 6 veces menos ( $1/0.15$ ) a bicarbonato que a cloruro, 23 veces menos ( $1/0.043$ ) a sulfato que a cloruro y casi 40 veces más a nitrato que a cloruro.

### 7.3.3. Determinación de cloruro en suero fisiológico

Para el análisis de cloruro en suero fisiológico, se optó por seguir un procedimiento que incluyera una etapa rápida de calibración previa mediante tres inyecciones de disolución patrón de cloruro, seguidas de la inyección de un volumen determinado de la muestra. De este modo, se compensan variaciones que pudieran producirse con el tiempo en los valores de pendiente y potencial estándar del electrodo. Para ello, se efectuaron tres adiciones de 50, 25 y 25  $\mu\text{L}$  respectivamente de disolución de  $\text{NaCl}$  0.5 M sobre 50 mL de agua y a continuación se inyectó un volumen de 100  $\mu\text{L}$  de muestra. Las concentraciones de cloruro que quedan en la disolución después de las adiciones de disolución patrón son:  $5 \times 10^{-4}$  M,  $7.5 \times 10^{-4}$  M y  $1 \times 10^{-3}$  M respectivamente, que se encuentran dentro de la porción lineal de la gráfica de calibrado mostrada en la Figura 7.1.

A partir de los valores de potencial de equilibrio alcanzados con las tres primeras adiciones se obtuvieron los parámetros de calibración y con el potencial correspondiente a la última adición se calculó la concentración de cloruro en la muestra. La respuesta dinámica obtenida en el análisis de una muestra, se observa en la Figura 7.6.





**Figura 7.6.** Respuesta dinámica de potencial obtenida al inyectar sobre 50 mL de agua, tres alícuotas consecutivas de 50, 25 y 25  $\mu\text{L}$  de NaCl 0.5M (1, 2, 3) y 100  $\mu\text{L}$  de muestra (4).

El valor medio de concentración encontrado es de  $161 \pm 3.2$  mM. La aplicación del test estadístico  $t_{\text{Student}}$  permitió concluir que no existen diferencias significativas al nivel del 95% entre el valor medio encontrado y el valor etiquetado de la muestra (154 mM).

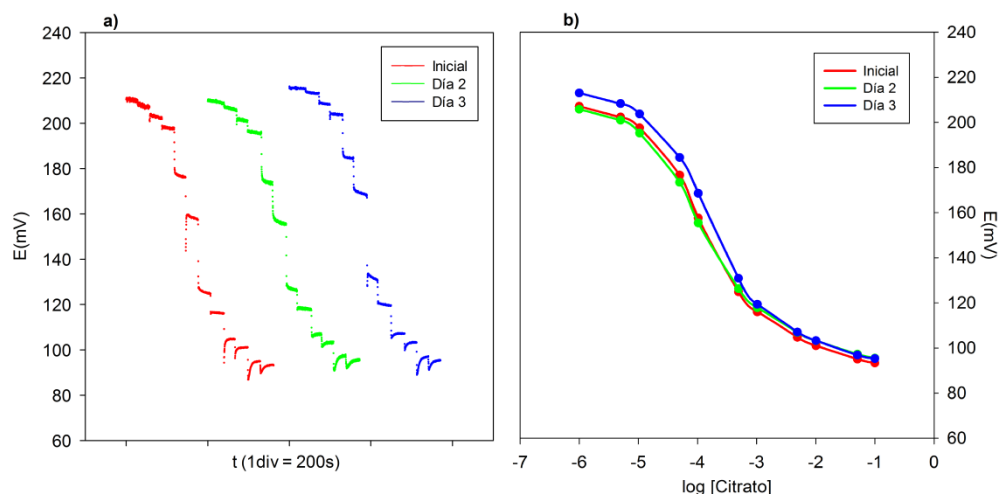
#### 7.3.4. Respuesta potenciométrica hacia aniones orgánicos

En los siguientes apartados se analiza la respuesta del electrodo selectivo a los aniones orgánicos de interés citrato, tartrato y acetato. Todos ellos son aniones carboxílicos (tri-, di- y mono- carboxílicos respectivamente) muy utilizados en la industria alimentaria, así como en industrias farmacéuticas y químicas.

En los siguientes apartados se puede ver la respuesta potenciométrica obtenida para cada uno de ellos.

##### 7.3.4.1. Respuesta potenciométrica hacia citrato

Las respuestas dinámicas obtenidas hacia concentraciones crecientes de citrato sódico en días sucesivos, se recogen en la Figura 7.7a. Las correspondientes calibraciones se muestran en la Figura 7.7b. Es importante aclarar que las concentraciones utilizadas en la construcción de las gráficas de calibrado corresponden a los valores calculados de concentración libre de anión citrato, teniendo en cuenta las constantes de basicidad de dicho anión.



**Figura 7.7.** Comparativa de la respuesta de electrodo a citrato, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

Uno de los aspectos más destacables es la extraordinaria reproducibilidad obtenida en ambos casos, tanto en dinámicas como en calibrados. Las respuestas dinámicas son monotónicas hasta una concentración aproximada de  $10^{-3}$  M y no monotónicas por encima de este valor. Con respecto a la gráfica de calibrado, lo más destacable es la gran respuesta hiper-Nernstiana obtenida para concentraciones intermedias del anión.

Con respecto a la gráfica de calibrado, puede observarse que presenta una forma sigmoidal. Por esta razón, los parámetros de calibración elegidos para su caracterización difieren de los anteriormente utilizados. En este caso, se usó el potencial correspondiente a la concentración máxima ensayada, la variación total de potencial y el límite de detección. Para este último se tomó como valor la intersección de los dos tramos linealizados a concentraciones bajas e intermedias. En la Tabla 7.6 se muestran los parámetros obtenidos en la calibración.

**Tabla 7.6.** Parámetros de calibración obtenidos de la respuesta de la membrana con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  hacia concentraciones crecientes de citrato.

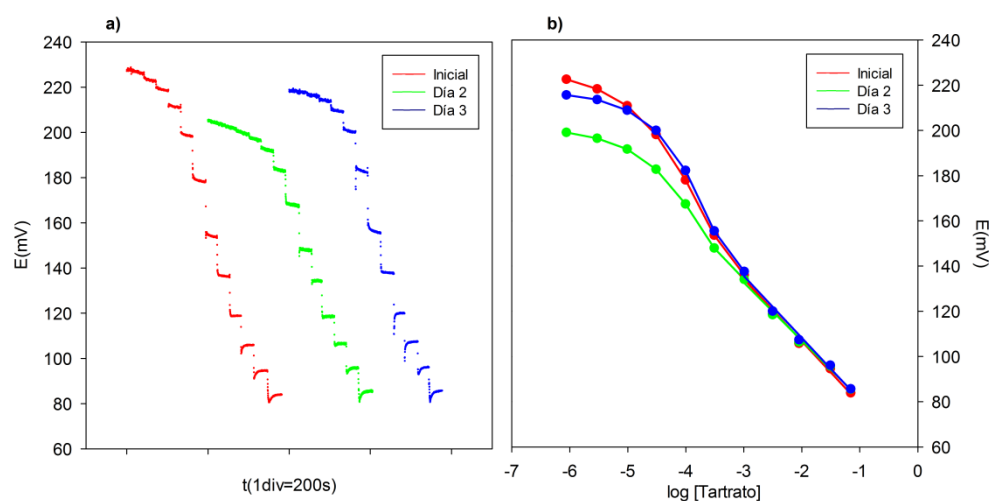
Día	Pendiente (mV/dec)	$E^0$ (mV)	Límite de detección (M)	Variación total de potencial (mV)
1	-48.0	87.4	$3.2 \times 10^{-5}$	117.4
2	-42.7	89.5	$2.5 \times 10^{-5}$	114.4
3	-55.3	87.4	$4.5 \times 10^{-5}$	120.0

### 7.3.4.2. Respuesta potenciométrica hacia tartrato

Como puede observarse, las respuestas dinámicas obtenidas en días sucesivos hacia concentraciones crecientes de tartrato sódico se muestran en la Figura 7.8a. Las correspondientes calibraciones se recogen en la Figura 7.8b. Al igual que se hizo con el citrato, las concentraciones utilizadas en la construcción de las gráficas de calibrado corresponden a los valores calculados de concentración libre de anión tartrato, teniendo en cuenta las constantes de basicidad de dicho anión.

Como puede observarse la respuesta dinámica es no monotónica a altas concentraciones y es muy similar entre días, al igual que las gráficas de calibrado correspondientes. Estas últimas presentan un tramo lineal de al menos dos décadas de concentración de tartrato a altas concentraciones del mismo ( $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  M), precedido de un tramo de respuesta híper-Nernstiana en torno a  $10^{-4}$  M antes de alcanzar el tramo plano en el que no hay respuesta.

Los parámetros de calibración que aparecen en la Tabla 7.7 muestran un tramo de respuesta casi Nernstiana para un anión divalente, así como una buena reproducibilidad.



**Figura 7.8.** Comparativa de la respuesta de electrodo a tartrato, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

**Tabla 7.7.** Parámetros de calibración obtenidos de la respuesta de la membrana con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  hacia concentraciones crecientes de tartrato.

Día	Pendiente (mV/dec)	$E^0$ (mV)	Límite de detección (M)	Variación total de potencial (mV)
1	-24.3	56.5	$3.1 \times 10^{-5}$	143.2
2	-23.1	59.6	$3.5 \times 10^{-5}$	120.3
3	-24.1	58.5	$3.7 \times 10^{-5}$	132.4

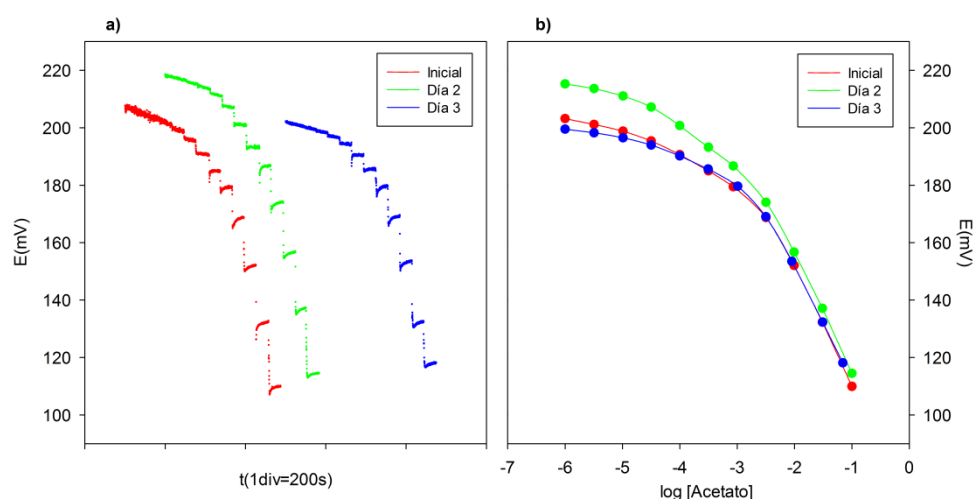
### 7.3.4.3. Respuesta potenciométrica hacia acetato

En la Figura 7.9a se han reflejado las respuestas dinámicas obtenidas hacia concentraciones crecientes de acetato en días sucesivos. Los calibrados correspondientes se muestran en la Figura 7.9b, y los parámetros de calibración obtenidos se encuentran en la Tabla 7.8.

Como puede observarse en la figura, aparecen tránsitos no monotónicos desde concentraciones bastante bajas.

En las gráficas de calibrado obtenidas para este anión (Figura 7.9b) no existe una zona de respuesta híper-Nernstiana. En la Tabla 7.9 se observa que las pendientes de calibrado son subnernstianas para el valor correspondiente a un anión monovalente (-59 mV/dec).

La reproducibilidad entre días consecutivos, tanto de la respuesta dinámica como de los parámetros de calibración, es razonablemente buena.



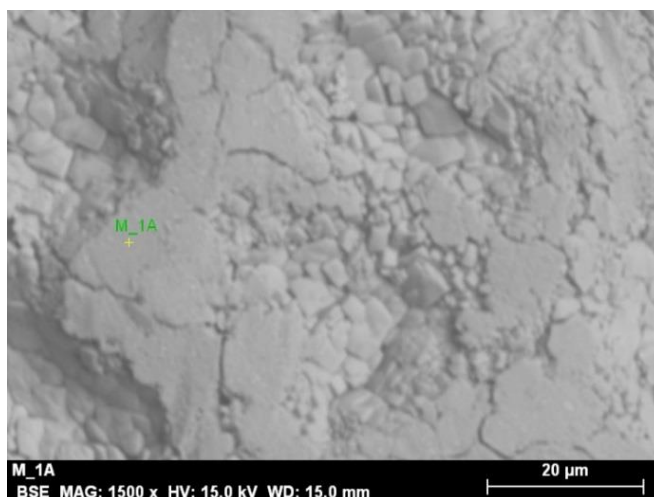
**Figura 7.9.** Comparativa de la respuesta de electrodo a acetato, en diferentes días: **a)** Respuestas dinámicas de potencial; **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

**Tabla 7.8.** Parámetros de calibración obtenidos de la respuesta de la membrana con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P^+][Cl^-]$  hacia concentraciones crecientes de acetato.

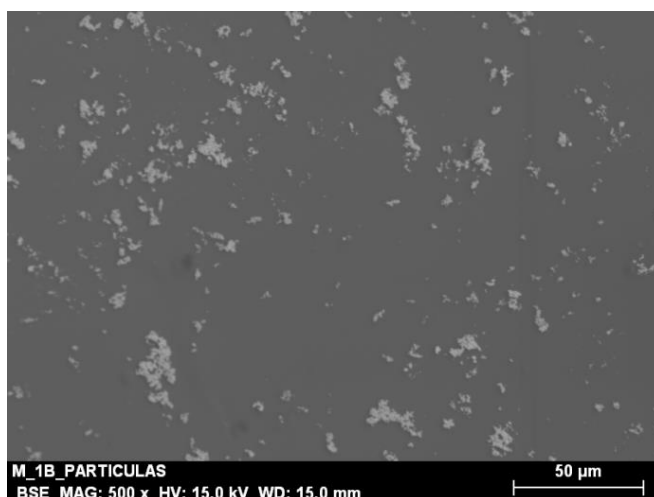
Día	Pendiente (mV/dec)	$E^0$ (mV)	Límite de detección (M)	Variación total de potencial (mV)
1	-45.7	59.0	$8.5 \times 10^{-4}$	97.5
2	-45.9	63.4	$5.0 \times 10^{-4}$	103.5
3	-45.3	61.0	$7.0 \times 10^{-4}$	84.0

### 7.3.5. Caracterización SEM-EDX de la membrana con 50% p/p $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$ tras los ensayos potenciométricos

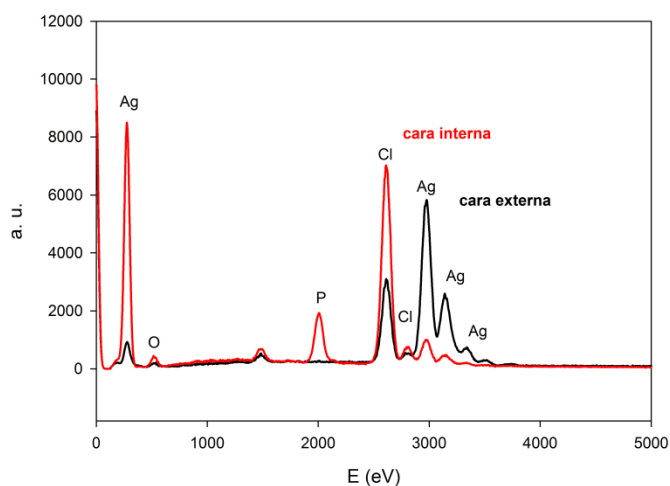
Las micrografías obtenidas de la cara externa e interna de la membrana después de los ensayos potenciométricos se muestran en las Figuras 7.10 y 7.10, respectivamente. Los correspondientes espectros EDX se muestran en la Figura 7.12.



**Figura 7.10.** Micrografía de la cara externa de la membrana de 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  tras los ensayos potenciométricos.



**Figura 7.11.** Micrografía de la cara interna de la membrana de 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  tras los ensayos potenciométricos.



**Figura 7.12.** Espectro EDX de las caras externa e interna de la membrana de 50% p/p de  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  tras los ensayos potenciométricos.

Como dato macroscópico interesante, cabe destacar que en la cara externa de la membrana apareció un precipitado blanco grisáceo (Figura 7.10). El análisis EDX reflejó los picos característicos de la plata lo que permite pensar en una sal de Ag, posiblemente tartrato. Este hecho es interesante ya que implica que dicho ion metálico ha difundido a través de la membrana desde la disolución interna que se encuentra saturada con cloruro de plata. Por otro lado, las partículas que aparecen en la cara interna de la membrana (Figura 7.11) pueden ser probablemente debidas a contaminación en la manipulación de las muestras para su análisis.

## 7.4. Conclusiones

A fin de comprobar si el aumento del porcentaje de líquido iónico en la membrana mejoraba la respuesta potenciométrica del sensor, se construyeron nuevos electrodos selectivos basados en membranas con el mismo líquido iónico  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}^+][\text{Cl}^-]$ . Además se amplió el grupo de aniones estudiados, tanto inorgánicos (bicarbonato y sulfato, además de cloruro y nitrato) como orgánicos (citrato, tartrato y acetato). Debido a la fragilidad de las membranas con un 70% p/p  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}^+][\text{Cl}^-]$  y teniendo en cuenta los resultados publicados por otros autores[3] se seleccionó la membrana con un 50% p/p del líquido iónico.

Una comparativa entre la respuesta observada para los distintos aniones inorgánicos monovalentes, considerando los coeficientes de selectividad con respecto al anión cloruro,

permite concluir que el orden de respuesta del electrodo es nitrato > cloruro > bicarbonato. Aunque este orden sigue la serie de Hofmeister, el electrodo mejora en un factor en torno a 25 la selectividad de la respuesta a cloruro frente a nitrato, con respecto a un electrodo basado en un intercambiador de aniones convencional [8].

El electrodo presentó una respuesta lineal para cloruro en el intervalo de concentración  $10^{-4}$  –  $10^{-1}$  M, en la que no influye el pH para el intervalo 5 a 7. Se puso a punto un método potenciométrico para la determinación de cloruro con el electrodo selectivo desarrollado, que se aplicó con éxito al análisis de un suero fisiológico comercial.

Además se estudió la respuesta potenciométrica del electrodo hacia los aniones orgánicos citrato, tartrato y acetato. Las respuestas obtenidas son muy reproducibles. El salto total de potencial, no siendo excesivamente diferente, sigue la secuencia tartrato > citrato > acetato. El límite de detección disminuye al aumentar la carga del anión, siguiendo la secuencia: citrato < tartrato < acetato. Esto puede ser explicado mediante los modelos que describen la respuesta potenciométrica hacia aniones interferentes, que en este caso se traduce en que el anión citrato libera a la disolución de la muestra tres aniones cloruro, el tartrato dos y el acetato uno, dando origen a la secuencia antes citada.

Desde el punto de vista de la respuesta dinámica, es interesante la aparición de respuestas no-monotónicas con sobredisparo inicial hacia potenciales decrecientes. Esto puede atribuirse a la respuesta transitoria a iones hidroxilo y corrobora la hipótesis anterior de respuesta transitoria a protones en no-monotonías de signo contrario formulada en el capítulo anterior.

Debido a los buenos resultados obtenidos, nuestro grupo de investigación aplicará el electrodo selectivo conseguido al desarrollo de lenguas electrónicas para el análisis de bebidas.

## 7.5. Bibliografía

- [1] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, A.A. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev, 'Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes', *Electroanalysis* 18 (2006) 1416-1421
- [2] B. Peng, J. Zhu, X. Liu, Y. Qin, Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer', *Sensor Actuat. B Chem.* 133 (2008) 308-314

- [3] R. Gourishetty, A.M. Crabtree, W.M. Sanderson, R.D. Johnson, Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: effect of ionic liquid anion on observed response, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3025-3033
- [4] M. G. F. Sales, C. E. L. Amaral, C. M. D. Matos, 'Determination of tartaric acid in wines by FIA with tubular tartrate-selective electrodes', *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 446-450
- [5] M. Hosseini, M. R. Ganjali, B. Veismohammadi, F. Faridbod, S. D. Abkenard, M. Salavati-Niasarie, 'Selective recognition of acetate ion based on fluorescence enhancement chemosensor', *Luminescence* 27 (2012) 341-345
- [6] M. Cuartero, J.A. Ortuño, M.S. García, G. Sánchez, M. Más-Montoya, D. Curiel, 'Benzodipyrrole derivatives as new ionophores for anion-selective electrodes: Improving potentiometric selectivity towards divalent anions', *Talanta* 85 (2011) 1876-1881
- [7] W.E. Morf, E. Pretsch, N.F. de Rooij, 'Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes', *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 15-23
- [8] E. Lindner, Y. Umezawa, 'Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and micro- fabricated ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 85-104





# Capítulo 8.

**Respuesta Potenciométrica de un Electrodo Selectivo de Iones Basado en una Membrana con 50% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] hacia los Polianiones Heparina y Alginato**

---



## 8.1. Introducción

Los electrodos selectivos de iones han demostrado ser excepcionalmente útiles en muchas áreas de aplicación, tales como el análisis clínico y de alimentos, con el fin de determinar y controlar un importante número de aniones que intervienen en procesos biológicos. En particular, el desarrollo de ISEs para monitorizar los niveles en sangre de heparina (un polianión heterogéneo de alta carga que actúa como anticoagulante) ha recibido gran atención en las últimas décadas [1]. Por ejemplo, la enoxaparina se ha convertido en el estándar para la anticoagulación en cardiología, recomendada por las guías de práctica y utilizada ampliamente en la práctica cotidiana [2]. Sin embargo, todos los sensores potenciométricos para heparina se han construido con disolventes moleculares como plastificantes.

Por otro lado, se han sugerido muchos métodos de eliminación de metales tóxicos de disoluciones acuosas [3]. La investigación se centra en la preparación de nuevos absorbentes baratos y más efectivos, y uno de estos prometedores materiales que ofrece dichas ventajas es el alginato, un polímero aniónico natural. Además, las aplicaciones farmacéuticas, alimentarias y técnicas (como en la pasta de impresión para la industria textil) son las principales áreas de mercado de los alginatos [4]. A pesar de ello, según nuestro conocimiento, no se han desarrollado sensores para la monitorización potenciométrica del anión alginato.

El objetivo de este estudio fue analizar la respuesta de un electrodo selectivo de iones construido con una membrana de 50% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  hacia algunos polianiones, tales como la enoxaparina y el alginato, y que pueda ser utilizado también para estudiar la interacción de este último con  $Pb(II)$ . Este electrodo podría tener importantes aplicaciones en análisis clínicos y de alimentos, y en la monitorización de procesos de biorremediación.

## 8.2. Materiales y métodos

### 8.2.1. Aparatos y electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron con los aparatos y electrodos descritos previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.1.

### 8.2.2. Materiales y reactivos

Además de los reactivos mencionados en capítulos anteriores, se utilizaron los siguientes: Fosfato mono- hidrogeno sódico fue suministrado por Panreac, acetato de plomo(II) por Probus, y alginato sódico fue suministrado por Fragon. Clexane®, conteniendo  $10^4$  U/mL (100 g/L) de enoxaparina sódica en agua para inyectables, se obtuvo de Sanofi Aventis. en todo momento Se usó agua Milli-Q.

Se tomaron muestras de sangre de cerdo de la Granja Veterinaria de la Universidad de Murcia facilitadas por el Profesor Don Manuel Guillermo Ramis Vidal, del Departamento de Producción Animal, de la Facultad de Veterinaria. A partir De estas muestras se obtuvo el suero que se utilizó posteriormente en las calibraciones.

Para realizar los calibrados hacia enoxaparina se utilizó la disolución de  $10^4$  U/mL (100 g/L) comercial y se preparó una dilución en agua de concentración 2500 U/ml (25 g/L).

Para los calibrados hacia alginato sódico se prepararon dos disoluciones de 1 g/L y 10 g/L disolviendo la cantidad correspondiente de alginato sódico en agua.

La reguladora fosfatada  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  de concentración  $10^{-1}$  M se preparó a partir de 14.196 g de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , añadiendo HCl hasta obtener pH 7.5, disolviendo en 1 L de agua. Las disoluciones de trabajo ( $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  M) se realizaron por dilución en agua de la disolución anterior.

Las disoluciones de suero de cerdo se prepararon diluyendo 50  $\mu\text{L}$  y 500  $\mu\text{L}$  de suero en 50 mL de agua, realizando las calibraciones correspondientes sobre las mismas (ver Figura 8.6).

### 8.2.3. Preparación de las membranas plastificadas

La membrana seleccionada fue preparada según el procedimiento descrito previamente en el capítulo 4, apartado 4.2.3. En este caso se disolvieron 150 mg del líquido iónico  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  y 150 mg de PVC en 3 mL de tetrahidrofurano (THF) para la obtención de la membrana 50% p/p  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  utilizada.

### 8.2.4. Construcción, acondicionamiento y calibración de los electrodos

Las medidas potenciométricas se realizaron según el procedimiento descrito en el capítulo 4, apartado 4.2.4.

Sin embargo, en este capítulo se efectuó una innovación en el sistema de adquisición de datos introduciendo en el software de registro una opción que proporcionara el valor de la deriva de potencial. Con ello, durante el programa de inyecciones consecutivas, se decidió realizar la lectura de potencial al final de cada concentración cuando la deriva fuera inferior a 0.02 mV/s.

## 8.3. Resultados y discusión

### 8.3.1. Respuesta potenciométrica hacia enoxaparina

La heparina es una sustancia natural de la sangre que interfiere con el proceso de la coagulación sanguínea. La enoxaparina forma parte de las heparinas de bajo peso molecular que se utilizan para aplicaciones clínicas como la prevención del desarrollo de coágulos en pacientes. Por ello se realizaron calibraciones en diferentes medios: agua, suero fisiológico y suero de cerdo. En primer lugar se estudió la respuesta del electrodo hacia el polianión enoxaparina, mostrado en la Figura 8.1. Se realizó un programa de inyecciones consecutivas, cubriendo un rango de concentraciones de 0.3 a 316 Unidades por mL, siguiendo el criterio de deriva descrito en el apartado 8.2.4.

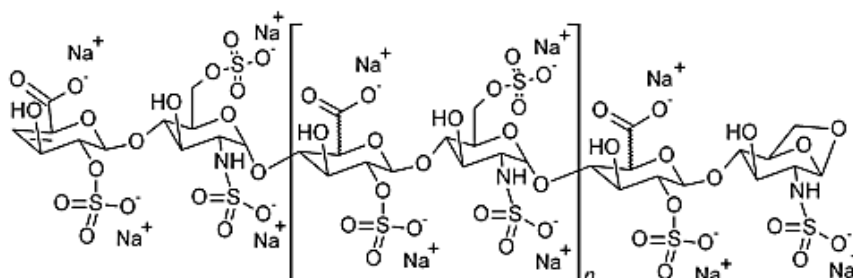
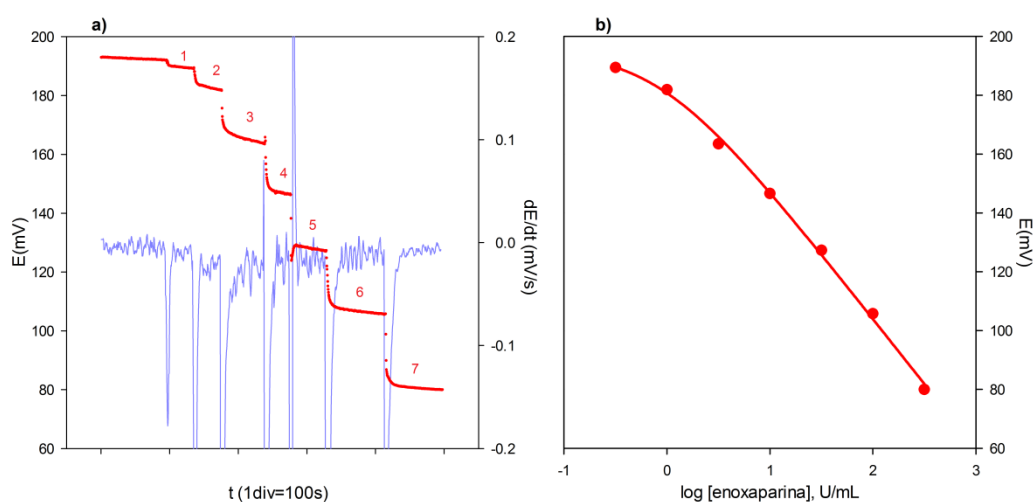


Figura 8.1. Estructura de la enoxaparina sódica.

### 8.3.1.1. Respuesta hacia enoxaparina en agua

En la Figura 8.2a se muestra la respuesta dinámica de potencial del electrodo hacia concentraciones crecientes de enoxaparina, estudiadas según se describe en la parte experimental (rojo) y los valores de la derivada de la misma (azul). En la Figura 8.2b se representa la gráfica de calibrado correspondiente.



**Figura 8.2. a)** Respuesta dinámica del electrodo (rojo) y su correspondiente derivada (azul), hacia concentraciones crecientes de enoxaparina (U/mL): (1) 0.3, (2) 1.0, (3) 3.1, (4) 10, (5) 31, (6) 100, (7) 316; **b)** Gráfica de calibrado correspondiente.

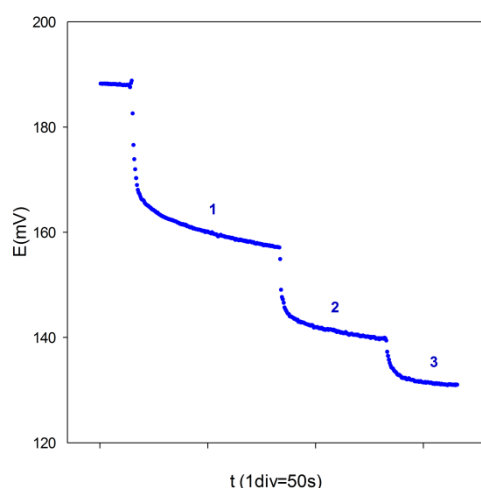
Como puede observarse, el electrodo respondió desde las concentraciones más bajas (0.3 U/mL), cubriendo los niveles de heparina encontrados en la mayoría de procedimientos quirúrgicos (de 2 a 8 U/mL) [5]. La respuesta hacia enoxaparina fue considerablemente rápida tras cada inyección, si bien presenta una cierta deriva. Además el calibrado se ajusta bastante bien a la ecuación de Nernst modificada (capítulo 4, apartado 4.2.4.) obteniendo un valor de pendiente de  $-44.3$  mV/dec, con un límite de detección de 0.86 U/mL y un intervalo lineal de casi tres décadas.

El mecanismo propuesto por Meyerhoff [1, 6, 7] para la respuesta de membranas basadas en el intercambiador iónico TDMACI ( $R^+Cl^-$ ) implica un intercambio entre una molécula de heparina y  $n$  iones de cloruro, donde  $n$  es el número de cargas de la heparina. Por esta razón, la pendiente que se obtiene en la respuesta del electrodo no es de  $(-59.2/n)$  mV/dec sino que es cercana al valor de un ion monovalente,  $(-59.2/1)$  mV/dec.

### 8.3.1.2. Cálculo de los coeficientes de selectividad

En vista de la buena respuesta del electrodo hacia enoxaparina, se decidió evaluar la posible interferencia en la misma de otros aniones que pueda haber en el medio. Para ello se calcularon los coeficientes de selectividad,  $K_{i,j}$ , mediante el método de las disoluciones mezcladas, cuyo procedimiento general fue descrito previamente (capítulo 5, apartado 5.3.2.1.). Como ya se comentó, este método es más adecuado en un sentido analítico puesto que al estar presentes ambos iones en la muestra, los resultados serán más realistas.

En este caso el ion primario es el polianión enoxaparina y los iones potencialmente interferentes ensayados fueron son cloruro, bicarbonato y los fosfatos mono- y di- hidrogeno. La selección de estos iones se debió a su presencia en las muestras biológicas, en las cuales se requiere la medición de heparina. En la Figura 8.3 se muestra como ejemplo la respuesta dinámica del electrodo hacia enoxaparina frente a bicarbonato obtenida por el método de las disoluciones mezcladas.



**Figura 8.3.** Respuesta dinámica de potencial del electrodo hacia concentraciones crecientes de enoxaparina: (1) 3.16 g/L, (2) 10 g/L; y bicarbonato: (3)  $6.1 \times 10^{-2}$  g/L.

Puesto que sólo se conoce un valor medio del peso molecular de la enoxaparina (4500 Da), tanto la concentración de la misma como la de los aniones estudiados se expresaron en g/L en lugar de en valores de molaridad, razón por la cual los coeficientes de selectividad obtenidos son aparentes. Los valores de estos coeficientes se calcularon a partir de la ecuación mostrada en el capítulo 5, apartado 5.3.2.1., considerando la carga del anión enoxaparina como -1, en lugar de -30, debido al mecanismo de respuesta propuesto por Bell y cols. [1, 8, 9]. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1.** Valores de coeficientes de selectividad aparentes para el polianión enoxaparina.

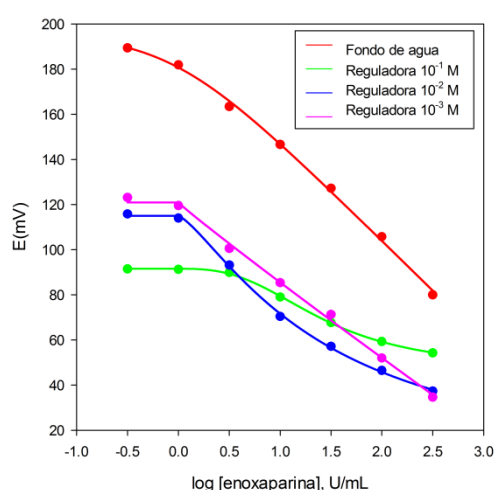
Anión interferente	$K_{\text{enoxaparina, anión interferente}}$
$\text{Cl}^-$	$4.03 \times 10^{-3}$
$\text{HCO}_3^-$	$1.29 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$2.94 \times 10^{-4}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$7.21 \times 10^{-6}$

Como puede observarse, el mayor interferente es el anión cloruro, al cual el electrodo responde proporcionalmente una elevada respuesta, como se vio en el capítulo anterior. Aun así, dicha respuesta es casi 250 veces superior hacia enoxaparina que a cloruro. Por otro lado, los aniones menos interferentes fueron el fosfato monoácido y diácido.

En vista de estos resultados, se decidió realizar las siguientes calibraciones en una reguladora fosfatada  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ .

### 8.3.1.3. Respuesta hacia enoxaparina sobre reguladora fosfatada

Se estudió la respuesta del electrodo hacia enoxaparina a pH 7.5, similar al de la sangre, sobre reguladoras fosfatadas de diversas concentraciones. Las concentraciones de enoxaparina utilizadas fueron iguales a las realizadas sobre fondo de agua, es decir de 0.3 a 316 U/mL. Las gráficas de calibrado obtenidas se muestran en la Figura 8.4.



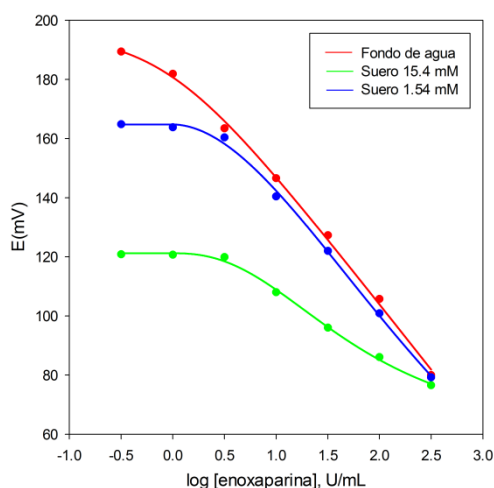
**Figura 8.4.** Calibrado de la respuesta del electrodo hacia concentraciones crecientes de enoxaparina sobre agua (rojo) y sobre reguladora fosfatada  $10^{-1}$  M (verde),  $10^{-2}$  M (azul) y  $10^{-3}$  M (rosa).



En el caso de la disolución reguladora más diluida, el rango de respuesta lineal es muy similar al obtenido en agua, aunque con una variación del valor de potencial absoluto y una cierta disminución en el valor de la pendiente ( $-35.2$  mV/dec en reguladora,  $-44.3$  mV/dec en agua). Esto es debido a la interferencia de los aniones fosfato, lo que se manifiesta en un potencial de partida inferior en la reguladora a medida que su concentración aumenta. Por otro lado, en el caso de reguladoras más concentradas se observa una pérdida de linealidad.

#### 8.3.1.4. Respuesta hacia enoxaparina sobre suero fisiológico

Se estudió también la respuesta del electrodo hacia enoxaparina sobre suero fisiológico diluido 1:10 y 1:100 (concentraciones de NaCl 15.4 mM y 1.54 mM), realizando el mismo programa de adiciones de enoxaparina mostrado anteriormente. Las gráficas de calibrado se muestran en la Figura 8.5 junto con la obtenida sobre agua.

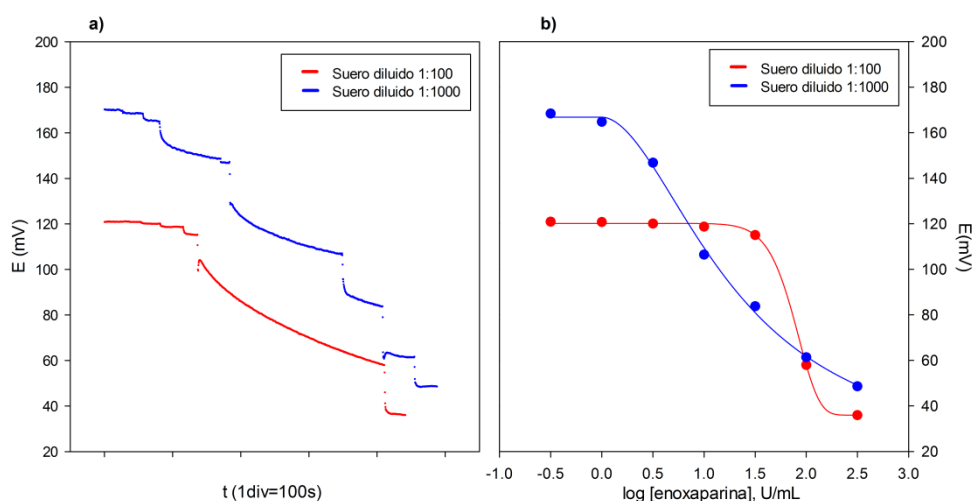


**Figura 8.5.** Calibrado de la respuesta del electrodo hacia concentraciones crecientes de enoxaparina sobre agua (rojo) y sobre suero fisiológico diluido: NaCl 15.4 mM (verde) y 1.54 mM (azul).

Como puede observarse, la gráfica de calibrado obtenida sobre la dilución 1:100, con una pendiente de  $-40.9$  mV/dec, es parecida a la obtenida con agua, de  $-44.3$  mV/dec, ambas con el mismo intervalo de linealidad y una pérdida de respuesta de apenas 5 mV a bajas concentraciones. Por otro lado, para la dilución 1:10 la pérdida de respuesta de potencial es muy superior, debido a la interferencia de la mayor concentración de cloruro.

### 8.3.1.5. Respuesta hacia enoxaparina sobre suero de cerdo

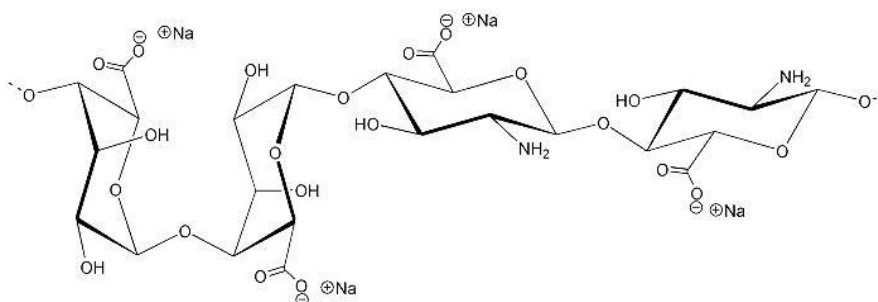
Se estudió la respuesta del electrodo hacia enoxaparina sobre suero de cerdo diluido 1:100 y 1:1000, realizando el mismo programa de adiciones. Las gráficas de calibrado se muestran en la Figura 8.6. Como puede observarse, con la dilución menor se pierde mucha respuesta de potencial, mientras que en la dilución mayor se obtiene ya respuesta a partir de concentraciones de 1 U/mL.



**Figura 8.6. a)** Respuestas dinámicas del electrodo hacia concentraciones crecientes de enoxaparina sobre suero de cerdo diluido 100 (rojo) y 1000 veces (azul); **b)** Gráficas de calibrado correspondientes.

### 8.3.2. Respuesta potenciométrica hacia alginato

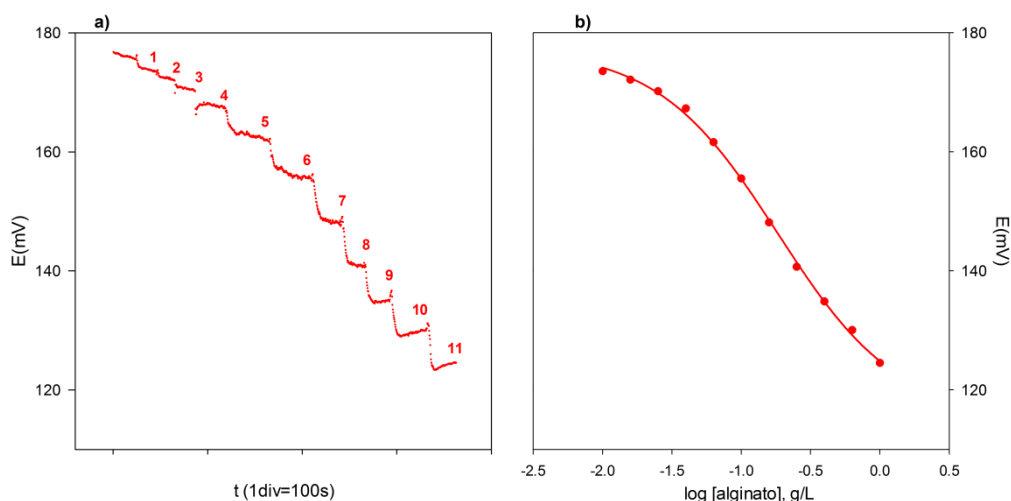
En segundo lugar se estudió la respuesta del electrodo hacia el polianión alginato, cuya unidad repetitiva se muestra en la Figura 8.7. El programa de inyecciones consecutivas realizado cubrió el intervalo de concentraciones de 0.01 a 1 g/L, utilizando el mismo criterio de deriva para efectuar la lectura del potencial final.



**Figura 8.7.** Unidad repetitiva del alginato sódico.

### 8.3.2.1. Respuesta hacia alginato en agua

Se estudió la respuesta del electrodo hacia alginato sódico en agua. La respuesta dinámica obtenida y su correspondiente gráfica de calibrado se muestran en la Figura 8.8.



**Figura 8.8. a)** Respuesta dinámica del electrodo hacia concentraciones crecientes de alginato (g/L): (1) 0.01, (2) 0.02, (3) 0.03, (4) 0.04 (5) 0.06, (6) 0.10, (7) 0.16; (8) 0.25, (9) 0.40, (10) 0.63; (11) 1; **b)** Gráfica de calibrado correspondiente.

El electrodo respondió desde las concentraciones más bajas (0.01 g/L) de forma rápida tras cada inyección y con una cierta deriva que cambió de sentido a las concentraciones más altas.

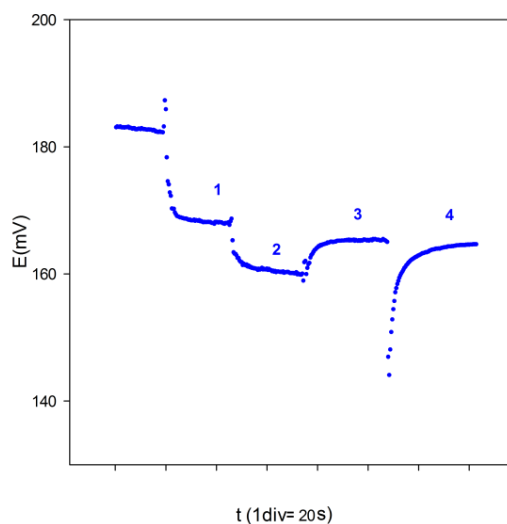
### 8.3.2.2. Cálculo de los coeficientes de selectividad

Al igual que con la enoxaparina, una vez estudiada la respuesta del electrodo hacia el anión alginato, se evaluó la posible interferencia de otros aniones y se calcularon los coeficientes de selectividad,  $K_{ij}$ . Al ser un polímero no se conoce el peso molecular del alginato, por lo que tanto la concentración del mismo como la de los aniones estudiados se expresaron en g/L en lugar de en valores de molaridad, al igual que en el caso de la enoxaparina, siendo también aparentes los valores coeficientes de selectividad obtenidos cuyos valores se muestran en la Tabla 8.2.

**Tabla 8.2.** Valores de coeficientes de selectividad para el polianión alginato.

Anión interferente	$K_{\text{alginato, anión interferente}}$
$\text{Cl}^-$	6.05
$\text{HCO}_3^-$	0.11
$\text{HPO}_4^{2-}$	$2.32 \times 10^{-5}$

De nuevo el mayor interferente es el anión cloruro, al cual el electrodo responde 6 veces más que hacia alginato. En el estudio de la interferencia del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  se observó un fenómeno singular: la adición de  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  M de disolución de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre 0.1 g/L de alginato produjo un ligero aumento en el potencial con independencia de la concentración de fosfato añadida. Este hecho se ha reflejado en la Figura 8.9.

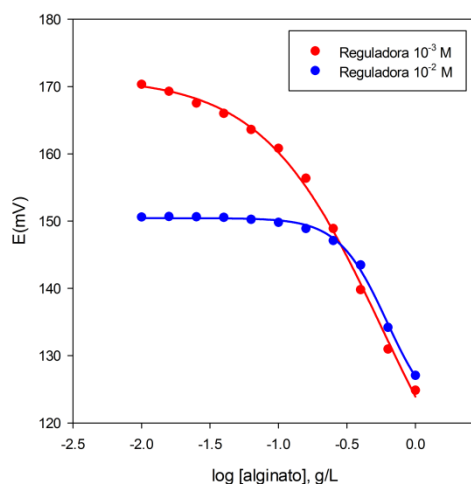


**Figura 8.9.** Respuesta dinámica de potencial del electrodo hacia concentraciones crecientes de alginato: (1)  $6.3 \times 10^{-2}$  g/L, (2) 0.1 g/L; y de fosfato di hidrógeno: (3)  $1.4 \times 10^{-1}$  g/L, (4)  $1.4 \times 10^{-2}$  g/L.

Como no se obtuvo respuesta hacia  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  tras las adiciones de alginato y la menor interferencia se debió al anión  $\text{HPO}_4^{2-}$ , se realizaron calibraciones en una reguladora fosfatada.

### 8.3.2.3. Respuesta hacia alginato sobre reguladora fosfatada

Como en el caso de la enoxaparina, se estudió la respuesta en un medio de reguladora fosfatada  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  de pH 7.5 de distintas concentraciones ( $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  M). Las gráficas de calibrado obtenidas se muestran en la Figura 8.10.



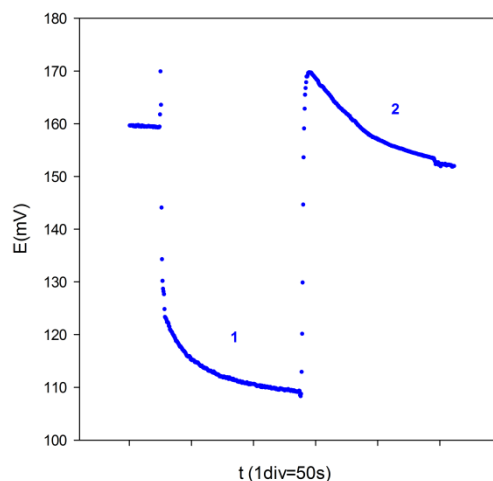
**Figura 8.10.** Calibrados de la respuesta del electrodo hacia concentraciones crecientes de alginato sobre reguladora fosfatada 10<sup>-2</sup> M (azul), 10<sup>-3</sup> M (rojo).

En el caso de la reguladora de concentración 10<sup>-3</sup> M, los valores se ajustan mejor a la ecuación de Nernst modificada (capítulo 4, apartado 4.2.4.) obteniendo una pendiente próxima a la Nernstiana (-56.2 mV/dec). En el caso de la reguladora fosfatada 10<sup>-2</sup> M sólo hay respuesta desde concentraciones superiores a 10<sup>-2</sup> g/L y se pierde respuesta hacia concentraciones de alginato inferiores a 0.1 g/L.

#### 8.3.2.4. Respuesta hacia Pb<sup>2+</sup> en presencia de alginato

Se han sugerido muchos métodos para la eliminación de iones metálicos presentes en disoluciones acuosas siendo el alginato (un polímero aniónico natural) un compuesto muy prometedor para este proceso.

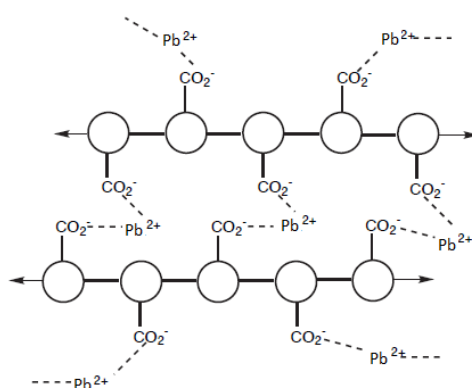
En este sentido El electrodo desarrollado se utilizó para el estudio de la interacción entre alginato y Pb<sup>2+</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.11.



**Figura 8.11.** Respuesta potenciométrica del electrodo hacia adiciones de: (1) alginato sódico 0.2 g/L, (2) exceso de acetato de plomo(II).

La línea inicial corresponde a la estabilización de la respuesta de potencial del electrodo en agua. La primera disminución de potencial, salto (1) se obtiene al añadir 1 mL de la disolución de concentración 10 g/L de alginato sódico sobre los 50 mL iniciales de agua, obteniendo una concentración de 0.2 g/L de alginato en el medio. Tras estabilizarse la deriva de potencial como se indica en el experimental (ver Apartado 8.2.4.) se realizó una nueva adición de acetato de plomo(II) en exceso, dando lugar a la subida de potencial del salto (2).

Como puede observarse, la adición de alginato (1) produce la disminución de potencial correspondiente, y la adición de acetato de plomo(II) (2) produce un rápido aumento del potencial hasta alcanzar prácticamente el valor inicial. Esto se debe a la interacción de los grupos carboxilato del alginato con el plomo, dando lugar a un polímero entrecruzado de alginato (Figura 8.12) en el que las posiciones aniónicas están bloqueadas.



**Figura 8.12.** Polímero de alginato en disolución de  $Pb^{2+}$ .

## 8.4. Conclusiones

El electrodo selectivo de iones construido con la nueva membrana seleccionada de PVC con 50% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P^+][Cl^-]$  se ensayó como sensor de polianiones de elevado número de cargas. El electrodo mostró una buena respuesta de potencial hacia heparina y alginato en un amplio intervalo de concentraciones.

El sensor desarrollado se utilizó con buenos resultados para la monitorización de la reacción entre alginato y  $Pb^{2+}$ .

El electrodo desarrollado puede tener importantes aplicaciones en análisis clínico y de alimentos, así como en estudios de bioremediación.

## 8.5. Bibliografía

- [1] A. K. Bell, L. Höfler, M. E. Meyerhoff, 'Revisiting the response mechanism of polymeric membrane based heparin electrodes', *Electroanal.* 24 (2012) 53-59
- [2] L. Drouet, 'Low molecular weight heparin biosimilars: how much similarity for how much clinical benefit?', *Targ. Oncol.* 7 (2012) 35-42
- [3] Y. Qin, B. Shi, J. Liu, 'Application of chitosan and alinate in treating waste water containing heavy metal ions', *Ind. J. Chem. Tech.* 13 (2006) 464-469
- [4] K. I. Draget, 'Alginates' in G. O. Phillips, P. A. Williams (Eds) 'Handbook of hydrocolloids' Woodhead Publishing (2000) 379-395.
- [5] L. B. Jaques, 'Heparins--anionic polyelectrolyte drugs', *Pharmacol. Rev.* 31 (1979) 99-166
- [6] E. Meyerhoff, 'Heparin-responsive electrochemical sensor: a preliminary study', *Anal. Chem.* 64 (1992) 694-697
- [7] S-C. Ma, V. C. Yang, B. Fu, E. Meyerhoff, 'Electrochemical sensor for heparin: further characterization and bioanalytical applications', *Anal. Chem.* 65 (1993) 2078-2084
- [8] B. Fu, E. Bakker, J. H. Yun, V. C. Yang, M. E. Meyerhoff, 'Response mechanism of polymer membrane-based potentiometric polyion sensors', *Anal. Chem.* 66 (1994) 2250-2259
- [9] B. Fu, E. Bakker, V. C. Yang, M. E. Meyerhoff, 'Extraction thermodynamics of polyanions into plasticized polymer membranes doped with lipophilic ion exchangers: a potentiometric study', *Macromolecules* 28 (1995) 5834-5840







# Capítulo 9.

## **Estudios de Estabilidad y Transporte de Membranas Poliméricas de Inclusión Basadas en Líquidos Iónicos**

---



## 9.1. Introducción

El uso de líquidos iónicos (ILs) como componentes de membranas de diferentes morfologías y configuraciones está tomando una posición privilegiada en la ciencia y tecnología de membranas, convirtiéndose en uno de los temas más importantes de investigación mundial actualmente [1]. Entre las membranas basadas en líquidos iónicos, las membranas líquidas soportadas (SLMs), soportes porosos en cuyos poros son impregnados con disolventes, han mostrado un gran potencial en diferentes aplicaciones como en reacciones de transesterificación y separación de iones metálicos [2-7]. El uso de líquidos iónicos como fase líquida en las SLMs, en lugar del uso de disolventes orgánicos, ha dado lugar a una mayor estabilización de dichas membranas líquidas debido a la baja presión de vapor de los líquidos iónicos, la posibilidad de minimizar su solubilidad en las fases de contacto mediante la adecuada selección del catión y el anión constituyentes del líquido iónico [8], y su alta viscosidad (superior a 500 cP) que puede disminuir el desplazamiento de los líquidos desde los microporos bajo presión.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) combinada con el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) se ha usado para evaluar la estabilidad operacional de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos (SILMs) [9] y analizar la influencia del método de inmovilización [10] y la naturaleza de las fases circundantes [11, 12] sobre el rendimiento de las SILMs. En realidad, hay dos parámetros que constituyen una herramienta útil para el diseño de membranas líquidas soportadas estables basadas en líquidos iónicos sin necesidad de más experimentación: la hidrofobicidad del líquido iónico usado en la fase líquida de la SILM y la polaridad de las fases circundantes. Así, la estabilidad de las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos aumenta cuando disminuye la polaridad del disolvente usado como fase receptora y cuando disminuye el carácter hidrofílico de los líquidos iónicos usados en la membrana.

A pesar de los buenos resultados obtenidos utilizando diferentes líquidos iónicos hidrofílicos para la construcción de las membranas al ser expuestas a disolventes orgánicos no-polares (hexano, dimetil sulfóxido, tert-butil metil éter), al usar agua como fase de contacto se producen pérdidas del 100% de líquido iónico [12]. Para obtener membranas estables en un disolvente polar universal, como el agua, y que por tanto se puedan extender a procesos de aplicación industrial que principalmente se realizan en medio acuoso, se usaron los métodos de casting para preparar membranas poliméricas de inclusión (PIMs) basadas en líquidos

iónicos. Estas membranas han sido aplicadas con éxito en electrodos selectivos [13] y en campos como la separación de metales [14].

El objetivo de este capítulo fue obtener una membrana líquida tipo PIM estable en agua y conseguir un mayor conocimiento de la influencia de la relación IL/PVC y de la naturaleza del líquido iónico en la estabilidad de las PIMs basadas en líquidos iónicos frente a un medio muy polar como el agua. Para ello, se prepararon membranas basadas en PVC y los líquidos iónicos seleccionados  $[C_8C_1Im][BF_4]$ ,  $[C_4C_1Im][PF_6]$ ,  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ ,  $[C_8C_1Im][PF_6]$ ,  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ ,  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  y  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  con diferentes proporciones IL/PVC y fueron caracterizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido combinada con el análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Esta técnica SEM-EDX nos permitió realizar la caracterización morfológica de la superficie de las membranas, examinar la composición química global de las membranas y la distribución de los líquidos iónicos en las mismas. Estos estudios de caracterización posibilitan evaluar la presencia del líquido iónico en la membrana después de su preparación y, además, identificar las posibles modificaciones en la superficie de la membrana por el contacto de las fases circundantes, de modo que proporciona una valiosa información sobre su integridad y estabilidad. Una vez estudiadas las composiciones de membrana más estables, fueron seleccionadas las membranas más adecuadas para la realización de ensayos de separación-extracción de los iones metálicos de interés  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .

## 9.2. Materiales y métodos

### 9.2.1. Materiales y reactivos

Además de los reactivos mencionados en capítulos anteriores, se utilizaron los siguientes: Cloruro de hierro(III), cloruro de cadmio (II), cloruro de zinc (II), cloruro de cobre (II), y cloruro de metiltrioctilamonio  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  fueron suministrados por Sigma Aldrich, tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][BF_4]$ , hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ , bis(trifluorometil-sulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , todos de pureza 99%, fueron obtenidos de Solvent Innovation GmbH. Se utilizó en todo momento agua Milli-Q.

Para los ensayos de transporte se prepararon dos disoluciones de los diferentes iones metálicos,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , con una concentración de 0.1 g/L de cada uno de ellos en medio HCl 1 M. Para ello se pesó la cantidad correspondiente de sus sales en forma de cloruro y se llevó a 1 L en HCl 1 M.

### 9.2.2. Preparación de las membranas

Las membranas seleccionadas fueron preparadas según el procedimiento descrito previamente en el Capítulo 4, Apartado 4.2.3. La Tabla 9.1 muestra las membranas preparadas, su composición y características morfológicas.

**Tabla 9.1.** Composición de las membranas y características morfológicas.

Líquido iónico	IL (%)	IL (mg)	PVC (mg)	Apariencia
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	20	60	240	Transparente y rígida
	30	90	210	Transparente y viscosa
	50	150	150	Transparente y viscosa
	70	210	90	Transparente y flexible
	80	240	60	Transparente y flexible
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	20	60	240	Blanca y rígida
	30	90	210	Blanca y rígida
	50	150	150	Blanca y viscosa
	70	210	90	Blanca y flexible
	80	240	60	Blanca y flexible
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	20	60	240	Blanca y rígida
	30	90	210	Blanca y rígida
	50	150	150	Blanca y viscosa
	70	210	90	Blanca y flexible
	80	240	60	Blanca y flexible
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	20	60	240	Transparente y rígida
	30	90	210	Transparente y viscosa
	50	150	150	Transparente y viscosa
	70	210	90	Transparente y flexible
	80	240	60	Transparente y flexible
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	20	60	240	Transparente y rígida
	30	90	210	Transparente y viscosa
	50	150	150	Transparente y viscosa
	70	210	90	Transparente y flexible
	80	240	60	Transparente y flexible
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][Cl]	20	60	240	Transparente y rígida
	30	90	210	Transparente y viscosa
	50	150	150	Transparente y viscosa
	70	210	90	Transparente y flexible
	80	240	60	Transparente y flexible
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl]	20	60	240	Transparente y rígida
	30	90	210	Transparente y viscosa
	50	150	150	Transparente y flexible
	70	210	90	Transparente y flexible

### 9.2.3. Estudios de estabilidad de membranas

La estabilidad de las diferentes membranas en fase acuosa se llevó a cabo sumergiendo las mismas en un baño de agua a 30°C con agitación durante 24 horas. Después de ello se secaron durante 24 horas más y se pesaron. Este ciclo se repitió hasta cuatro veces. La pérdida de líquido iónico en el proceso se obtuvo mediante gravimetría.

### 9.2.4. Caracterización SEM-EDX

La caracterización de las membranas fue realizada según el procedimiento descrito en el Capítulo 5, Apartado 5.2.6.

### 9.2.5. Estudios de transporte

Los ensayos de transporte se realizaron utilizando como fase alimentación las disoluciones clorhídricas de los iones metálicos descritas anteriormente, y como fase receptora se utilizó agua. Se llevaron a cabo usando una célula de difusión de cristal con dos compartimentos independientes, de unos 40 mL cada uno, separados por la membrana, manteniendo ambas fases a temperatura (30°C) y agitación constantes. Esta célula de difusión se muestra en la Figura 9.1.



**Figura 9.1.** Célula de difusión con junta roscada.

Durante los ensayos se tomaron muestras de 1 mL de cada uno de los compartimentos después de 0 min, 10 min, 30 min, 1h, 1.5 h, 2 h, 3 h, 5 h, 7 h, 24 h y cada 24 h hasta su finalización.

### 9.2.6. Análisis de muestras

Para determinar la concentración cuantitativa de los cationes de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  en las muestras tomadas antes, durante y después del proceso de separación-extracción se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN, modelo SPECTRA-10 Plus, que emplea como fuente de emisión interna una lámpara de cátodo hueco específica para zinc, cadmio, hierro y cobre.



**Figura 9.2.** Espectrofotómetro de absorción atómica

Se prepararon disoluciones patrón de los distintos cationes metálicos de concentraciones 0 (blanco), 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 y 3 ppm a partir de un patrón comercial de 1000 ppm, y se realizaron calibraciones para los distintos iones metálicos. Así, la concentración de las muestras se obtuvo por comparación con los patrones de calibrado introducidos.

Dependiendo de la lámpara utilizada para medir cada ion metálico, las condiciones de trabajo varían, como se muestran en la Tabla 9.2. Sin embargo, las siguientes son comunes a todos ellos:

- Comburente: aire, cuyo caudal es de 3.5 mL/min
- Combustible: acetileno, cuyo caudal es de 1.5 mL/min

**Tabla 9.2.** Condiciones de trabajo para la medida de los diferentes iones metálicos

	Zinc	Cadmio	Hierro	Cobre
<b>Corriente de lámpara (mA)</b>	5	5	5	5
<b>Longitud de onda (nm)</b>	213.9	228.8	248.3	324.8
<b>Amplitud de rejilla (nm)</b>	1	0.5	0.2	0.5

Una vez calibrado y optimizado el equipo ya puede realizarse la medición de las muestras, que se diluyen previamente (100 veces) para no sobrepasar el rango de calibración.

### 9.3. Resultados y discusión

#### 9.3.1. Estudios de estabilidad y caracterización SEM-EDX de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos

Como se comentó en la introducción, se seleccionó agua como disolvente altamente polar, ya que en trabajos previos se comprobó la inestabilidad de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos [12]. La selección de los líquidos iónicos se realizó teniendo en cuenta la solubilidad de los mismos en agua, de forma que la estabilidad de las membranas aumentara en disoluciones acuosas. Para ello, se eligieron siete líquidos iónicos en base a su baja solubilidad en agua ( $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{Cl}] < 0.02\% \text{ v/v}$ ,  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}] < 0.028\% \text{ v/v}$ ,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2] < 0.04\% \text{ v/v}$ ,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6] < 0.1\% \text{ v/v}$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2] < 0.28\% \text{ v/v}$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6] < 0.501\% \text{ v/v}$ , y  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4] < 1.4\% \text{ v/v}$ ).

Las diferentes PIMs con porcentajes de líquido iónico entre 20% y 80% p/p fueron sometidas a un control de peso en días concretos para asegurar la completa eliminación del disolvente volátil empleado en la preparación. Un periodo de 20 días fue suficiente para conseguir la estabilidad del peso de la membrana. En la Tabla 9.3 se muestra el peso final de las diferentes membranas estudiadas.

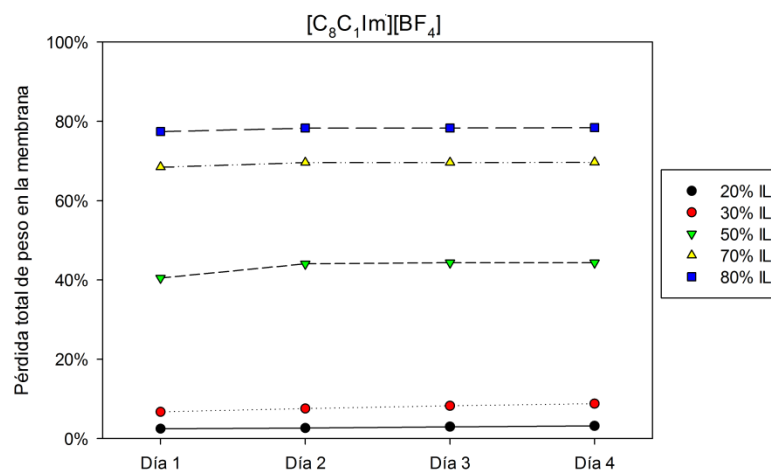
**Tabla 9.3.** Evolución del peso de las membranas frescas

Líquido iónico	IL (%)	Peso final (g)	Líquido iónico	IL (%)	Peso final (g)
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$	20	0.2958	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$	20	0.3022
	30	0.3088		30	0.3153
	50	0.2675		50	0.3174
	70	0.2380		70	0.2436
	80	0.2519		80	0.1237
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$	20	0.3040	$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$	20	0.3124
	30	0.2967		30	0.3064
	50	0.3037		50	0.2840
	70	0.2679		70	0.2958
	80	0.2565		80	0.2300
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$	20	0.2999	$[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{Cl}]$	20	0.2885
	30	0.3015		30	0.2919
	50	0.2677		50	0.3000
	70	0.2464		70	0.2270
	80	0.1309		80	0.2292
$[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$	20	0.2694			
	30	0.2683			
	50	0.2784			
	70	0.1670			



### 9.3.1.1. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_8C_1Im][BF_4]$

La Figura 9.3 muestra la evolución de la pérdida de peso con cada uno de los cuatro ciclo de los ensayos de estabilidad para membranas basadas en el líquido iónico  $[C_8C_1Im][BF_4]$ .



**Figura 9.3.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_8C_1Im][BF_4]$  (20, 30, 50, 70 y 80% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

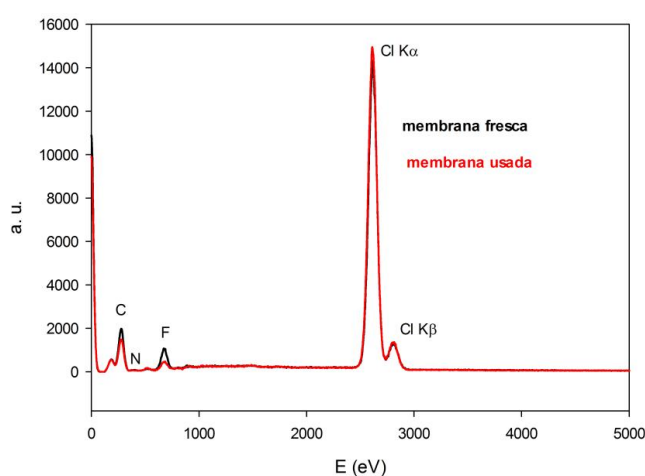
Las pérdidas de peso se atribuyen al líquido iónico contenido en la membrana. Así, las pérdidas aumentan con la cantidad de líquido iónico inmovilizado en el interior de la membrana, siendo sólo un 3.15% para la membrana preparada con un 20% p/p del líquido iónico y 78.42% para la membrana preparada con 80% p/p de IL. Como puede verse en la Figura 9.3, la mayor pérdida de líquido iónico se produce durante el primer ciclo de ensayo por lo que las pérdidas posteriores aumentan muy ligeramente. Este comportamiento no puede atribuirse a la saturación de las fases circundantes puesto que en cada ciclo se utilizan fases frescas.

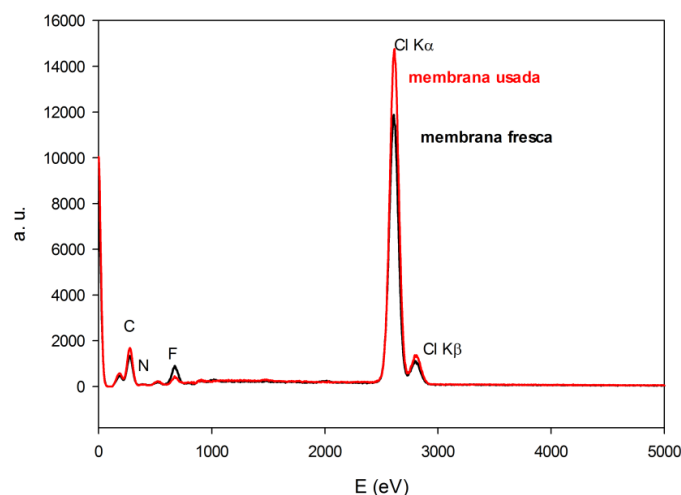
La Tabla 9.4 muestra el peso inicial y final de líquido iónico y el peso de PVC en las membranas. En ella se puede observar que el peso de  $[C_8C_1Im][BF_4]$  al final de los cuatro ciclos es de aproximadamente 50-60 mg para la mayoría de las membranas, a excepción de la membrana preparada con un 50% p/p  $[C_8C_1Im][BF_4]$  cuya cantidad final de líquido iónico es de 32 mg. Para corroborar este resultado se repitieron los ensayos obteniendo resultados similares. Esto demostró que, a pesar de la cantidad inicial de líquido iónico, la cantidad final retenida en la membrana corresponde al máximo que el PVC es capaz de retener en cada caso.

**Tabla 9.4.** Pesos inicial y final de  $[C_8C_1Im][BF_4]$  y PVC en las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_8C_1Im][BF_4]$	0.2450	0.0680	0.0587	13.68
30% $[C_8C_1Im][BF_4]$	0.2144	0.0921	0.0651	29.31
50% $[C_8C_1Im][BF_4]$	0.1522	0.1509	0.0323	78.60
70% $[C_8C_1Im][BF_4]$	0.0947	0.2176	0.0518	76.19
80% $[C_8C_1Im][BF_4]$	0.0607	0.2461	0.0495	79.88

Para la caracterización mediante SEM-EDX se toman como muestras representativas las membranas preparadas con un 20% y 70% p/p de  $[C_8C_1Im][BF_4]$ . De esta forma tenemos la membrana con menor porcentaje inicial de líquido iónico y la membrana de mayor porcentaje de líquido iónico capaz de retener mayor cantidad del mismo. Las Figuras 9.4 y 9.5 muestran los espectros EDX obtenidos para las membranas preparadas con un 20% y 70% p/p de  $[C_8C_1Im][BF_4]$  antes y después de los ensayos de estabilidad. El elemento trazador en este caso es el flúor, ya que el boro es un elemento demasiado ligero para ser detectado por esta técnica y el cloro está asociado a la composición de PVC. Las alturas relativas de los picos para un mismo elemento en diferentes compuestos están fuertemente relacionadas con sus respectivas concentraciones. Por ello, y considerando el aumento del pico de cloro y la disminución del pico de flúor en las membranas usadas, los espectros EDX también indican que las pérdidas de peso son debidas a la pérdida de líquido iónico.

**Figura 9.4.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_8C_1Im][BF_4]$ , antes y después de los ensayos de estabilidad en agua.



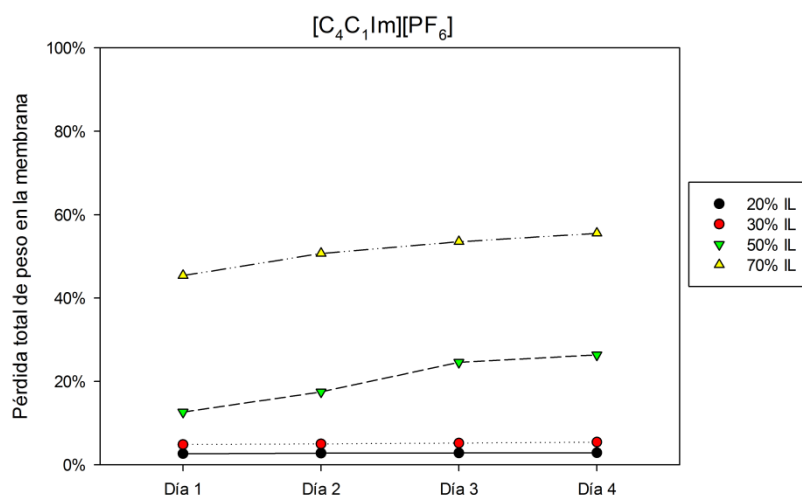
**Figura 9.5.** Espectro EDX de la membrana con 70% p/p  $[C_8C_1Im][BF_4]$ , antes y después de los ensayos de estabilidad en agua.

Las micrografías de las muestras frescas y usadas no se muestran ya que la apariencia morfológica de ambas no aporta características relevantes, observándose una superficie lisa y limpia.

### 9.3.1.2. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_4C_1Im][PF_6]$

La Figura 9.6 muestra la evolución de la pérdida de peso en las distintas membranas de  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , equivalentes a las pérdidas de líquido iónico como se comentó previamente, con cada uno de los cuatro ciclo de los ensayos de estabilidad. No se realizaron estos ensayos con la membrana de 80% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  ya que no se pudieron obtener membranas homogéneas con este porcentaje de líquido iónico.

Como en el caso anterior, el menor porcentaje de pérdida se produce en la membrana con 20% p/p de  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , aumentando las pérdidas con la cantidad inicial de líquido iónico presente en las membranas. Las mayores pérdidas se producen durante el primer ciclo de ensayo y aumentan muy lentamente con los siguientes, a excepción de la membrana de 50% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  que siguió sufriendo pérdidas significativas de peso en el segundo y tercer ciclo. La Tabla 9.5 muestra el peso inicial y final de líquido iónico y PVC en las membranas.



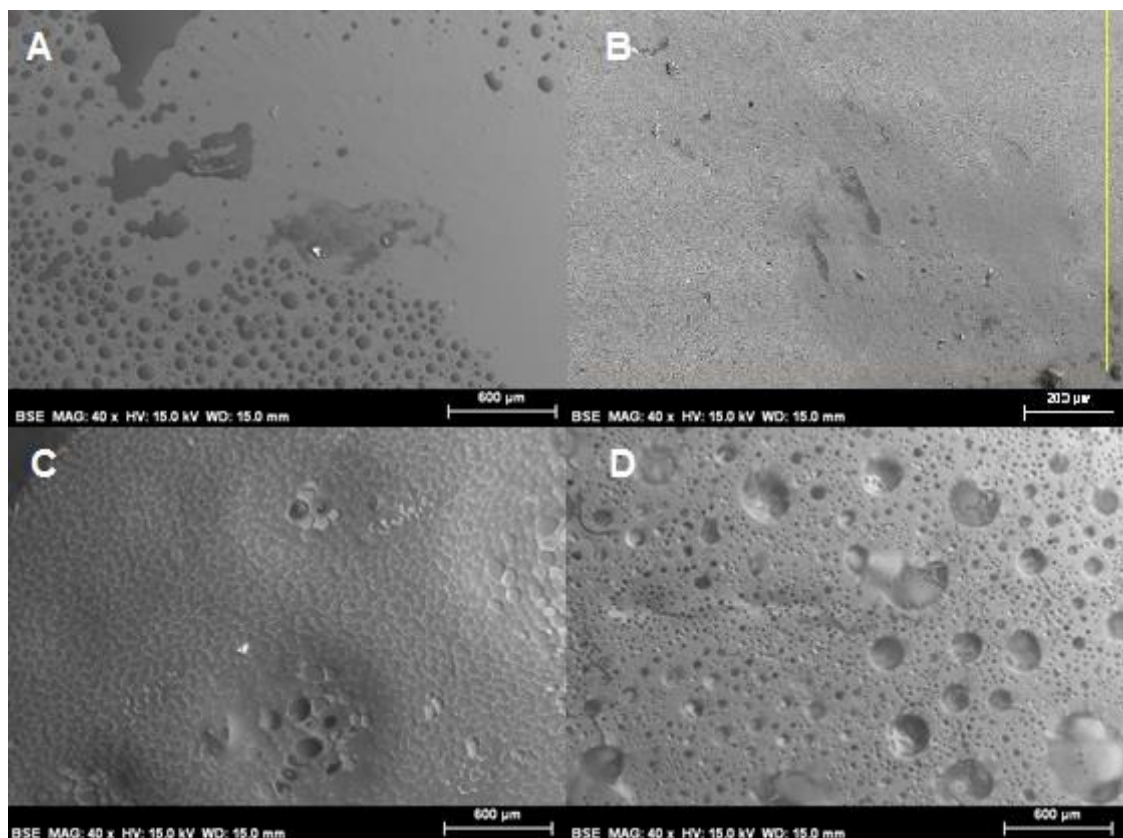
**Figura 9.6.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  (20, 30, 50 y 70% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

**Tabla 9.5.** Pesos inicial y final de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y PVC de las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_4C_1Im][PF_6]$	0.2467	0.0619	0.0532	14.05
30% $[C_4C_1Im][PF_6]$	0.2120	0.0923	0.0753	18.41
50% $[C_4C_1Im][PF_6]$	0.1551	0.1586	0.0750	52.71
70% $[C_4C_1Im][PF_6]$	0.0922	0.2138	0.0785	63.28

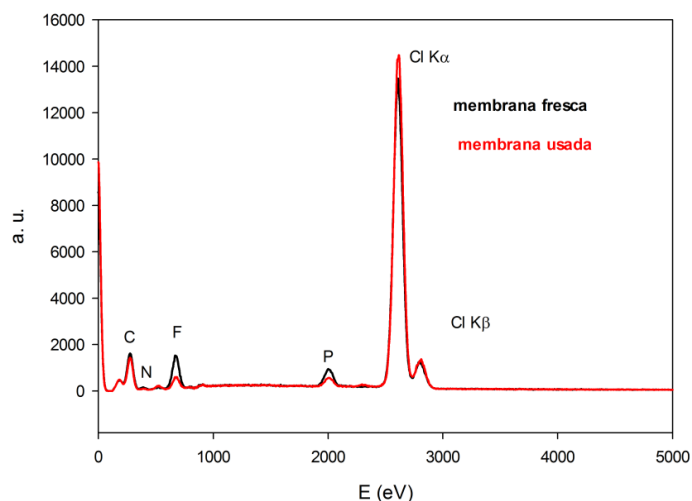
Como puede observarse, el peso de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  al final de los cuatro ciclos es de aproximadamente 75 mg para todas las membranas, excepto la membrana preparada con un 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , la cual queda con 53 mg del líquido iónico.

La Figura 9.7a muestra la apariencia morfológica de la membrana fresca preparada con 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ . En ella se observan un gran número de pequeñas gotas de líquido iónico (según el análisis EDX) cubriendo la superficie, junto con gotas de mayor tamaño y más irregulares. En la Figura 9.7b puede observarse como la superficie de la membrana con 20% p/p del líquido iónico tras los cuatro ciclos de ensayo ha quedado aclarada, sin gotas. No existen cambios importantes en la superficie lo que concuerda con las pequeñas pérdidas encontradas (ver Tabla 9.5). La Figura 9.7c muestra la microestructura de la membrana fresca que contiene un 70% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , cuya superficie presenta una apariencia agrietada con granos de geometría parecida. La Figura 9.7d refleja la superficie agujereada concordando con las altas pérdidas de líquido iónico de este caso.

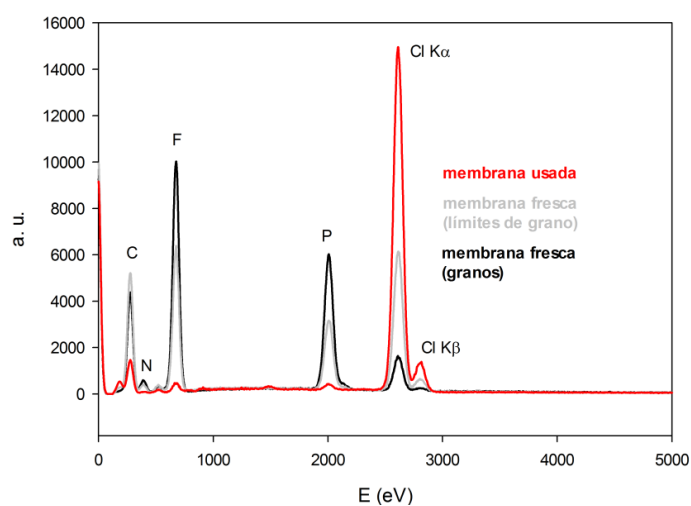


**Figura 9.7.** Micrografías electrónicas de barrido de (a) la membrana fresca de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  (20% p/p), (b) la membrana usada de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  (20% p/p) tras los cuatro ciclos de ensayo de estabilidad en agua, (c) la membrana fresca de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  (70% p/p), y (d) la membrana de  $[C_4C_1Im][PF_6]$  (70% p/p) tras los cuatro ciclos de ensayo de estabilidad en agua.

Las Figuras 9.8 y 9.9 muestran los espectros EDX correspondientes a las membranas con 20% p/p y 70% p/p del líquido iónico. Los espectros EDX de las membranas con 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$  indican pérdidas de líquido iónico en la membrana puesto que el porcentaje normalizado de cloro se mantiene mientras que el de flúor disminuye. Las pérdidas son mayores en el caso de la membrana con 70% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , como se esperaba tras los resultados mostrados en la Tabla 9.5. La Figura 9.9 también muestra la composición de los granos y de los límites de grano observados. El mayor porcentaje de los elementos traza flúor y fósforo (pertenecientes al líquido iónico) y el menor porcentaje de cloro (perteneciente al PVC) permiten concluir que estos granos están compuestos por  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y consecuentemente, los límites de grano tienen una disminución de flúor y fósforo debido a su menor concentración de líquido iónico. Esto significa que se encontraron dos fases en la superficie de la membrana con diferentes concentraciones de líquido iónico.



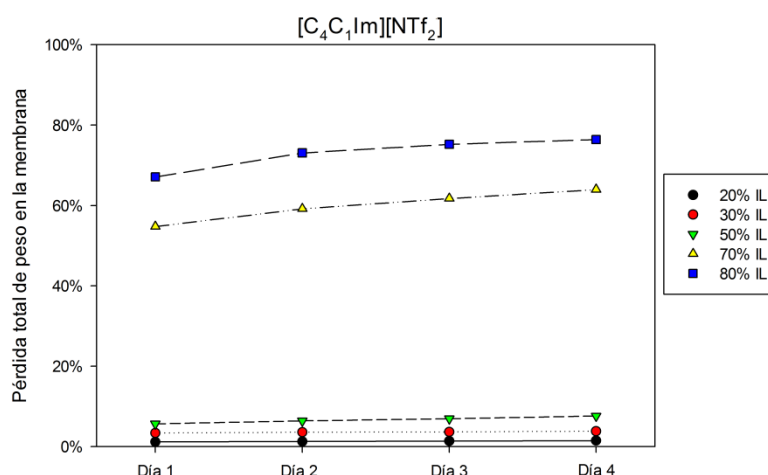
**Figura 9.8.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.



**Figura 9.9.** Espectro EDX de la membrana con 70 % p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , tras los ensayos de estabilidad en agua, y de los granos y límites de grano de la membrana fresca.

### 9.3.1.3. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_4C_1Im][NTf_2]$

En cuanto a las membranas preparadas con  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , la Figura 9.10 muestra que las pérdidas de la membrana de 20% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  fueron muy lentas, apenas un 6% de la cantidad inicial de líquido iónico, mientras que para la membrana con 80% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  fueron del 71%. En este caso también aumentaron las pérdidas con la cantidad inicial de líquido iónico, aunque puede verse que las pérdidas en las membranas de 30% y 50% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  son despreciables. Este hecho está relacionado con la máxima cantidad de líquido iónico retenido en la membrana de 50% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , que al final de los cuatro ciclos fue de 134 mg, como se muestra en la Tabla 9.6.



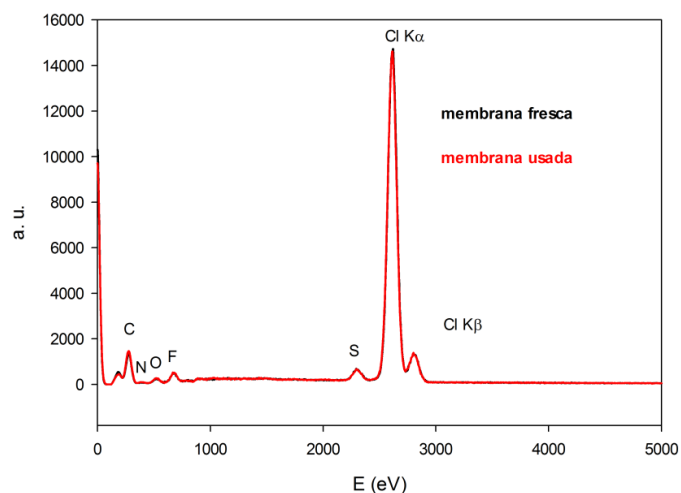
**Figura 9.10.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  (20, 30, 50, 70 y 80% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

**Tabla 9.6.** Pesos inicial y final de  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  y PVC de las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

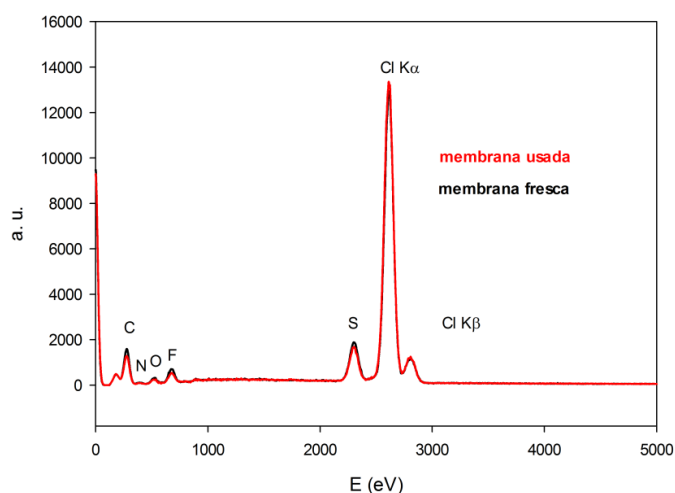
Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_4C_1Im][NTf_2]$	0.2434	0.0621	0.0577	7.08
30% $[C_4C_1Im][NTf_2]$	0.2114	0.0934	0.0821	12.10
50% $[C_4C_1Im][NTf_2]$	0.1511	0.1570	0.1340	14.65
70% $[C_4C_1Im][NTf_2]$	0.0907	0.2169	0.0455	79.02
80% $[C_4C_1Im][NTf_2]$	0.0609	0.2426	0.0466	80.79

Las micrografías de las muestras frescas de las membranas con 20% y 70% p/p del líquido iónico (no mostradas) revelaron superficies lisas y de apariencia homogénea, con sólo unas pequeñas gotas de líquido iónico distribuidas irregularmente por la superficie en el caso de la membrana con 20% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  y gotas más grandes en el caso de la membrana con 70% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ . Después de los cuatro ciclos el líquido iónico de la superficie se limpió en ambos casos.

Las Figuras 9.11 y 9.12 muestran los espectros EDX de las membranas, frescas y tras los ensayos de estabilidad, preparadas con el líquido iónico  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  al 20% y al 70% p/p respectivamente. En este caso los elementos traza son el flúor y el azufre. Considerando la altura relativa de los picos en las muestras frescas y usadas se puede concluir que hubo mayores pérdidas en la membrana con 70% p/p de líquido iónico que en la membrana con sólo un 20% p/p, siendo en este último caso insignificantes.



**Figura 9.11.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

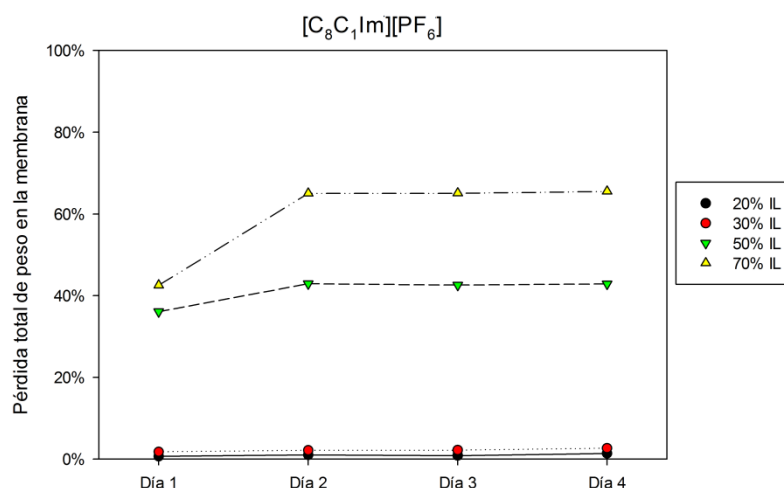


**Figura 9.12.** Espectro EDX de la membrana con 70% p/p  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

#### 9.3.1.4. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_8C_1Im][PF_6]$

El estudio de las membranas basadas en el líquido iónico  $[C_8C_1Im][PF_6]$  mostró unas pérdidas de peso muy diferentes entre las membranas con 20% y 30% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  y las membranas de 50% y 70% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$ . Esto se muestra en la Figura 9.13. Como en el caso de la membrana de 80% p/p  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , no se realizó ensayo de estabilidad con la membrana de 80% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  debido a la falta de homogeneidad de la misma. Cabe destacar que hay diferencias significativas entre las cantidades finales de líquido iónico retenido en la membrana dependiendo del porcentaje inicial usado en la fabricación de las membranas. Así, la cantidad máxima de líquido iónico retenida fue de 87 mg en la membrana preparada con un 30% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , como se muestra en la Tabla 9.7.





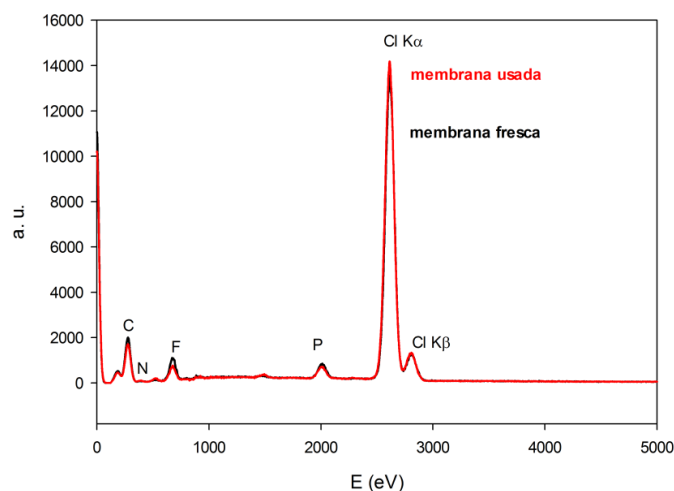
**Figura 9.13.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_8C_1Im][PF_6]$  (20, 30, 50 y 70% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

**Tabla 9.7.** Pesos inicial y final de  $[C_8C_1Im][PF_6]$  y PVC de las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

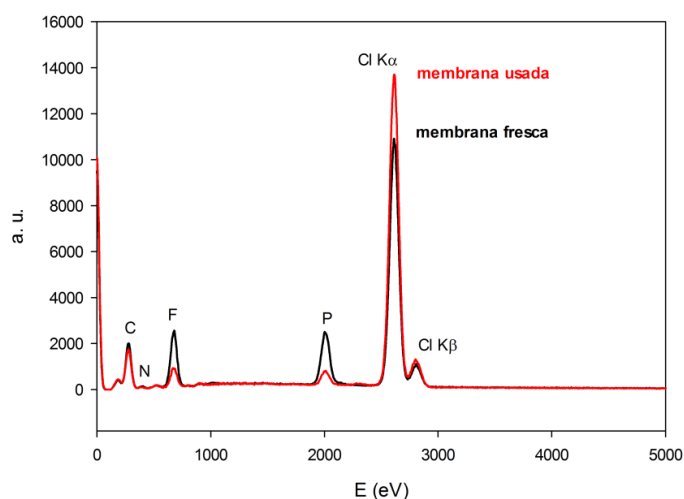
Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_8C_1Im][PF_6]$	0.2483	0.0645	0.0602	6.67
30% $[C_8C_1Im][PF_6]$	0.2154	0.0953	0.0872	8.50
50% $[C_8C_1Im][PF_6]$	0.1526	0.1563	0.0347	77.80
70% $[C_8C_1Im][PF_6]$	0.0945	0.2164	0.0226	89.55

Como en casos anteriores, las micrografías obtenidas para las membranas frescas de 20% y 70% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  (no incluidas) mostraron superficies lisas y de apariencia homogénea, con algunas gotículas distribuidas irregularmente en la membrana con 20% p/p de líquido iónico. Después de los cuatro ciclos de ensayo de estabilidad, el aspecto de las membranas usadas era similar al de las membranas frescas, sin gotas de líquido iónico en sus superficies.

De los espectros EDX de las membranas con 20% y 70% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  (Figuras 9.14 y 9.15) y considerando que los elementos traza son fósforo y flúor, se encontraron mayores pérdidas en la membrana con 70% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  que en la de 20% p/p.



**Figura 9.14.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

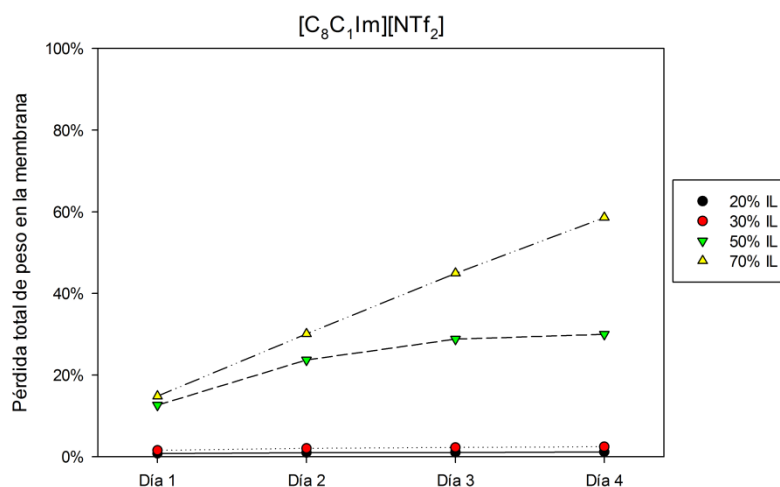


**Figura 9.15.** Espectro EDX de la membrana con 70% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

### 9.3.1.5. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_8C_1Im][NTf_2]$

En el caso de las membranas basadas en el líquido iónico  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ , las pérdidas registradas para los diferentes porcentajes de líquido iónico durante el primer ciclo del ensayo de estabilidad fueron menores que en el resto de membranas. Sin embargo, las pérdidas de peso aumentaron con los ciclos de operación haciéndose mayores que en los casos anteriores. Este hecho se refleja claramente en la Figura 9.16, donde se observa que la membrana preparada con un 70% p/p  $[C_8C_1Im][NTf_2]$  sufre un crecimiento continuo de las pérdidas durante los ciclos del ensayo. La membrana preparada con un 30% p/p de líquido iónico retuvo la mayor cantidad del mismo después de los cuatro ciclos de ensayo (89 mg), como puede

observarse en la Tabla 9.8. Al igual que con los líquidos iónicos  $[C_4C_1Im][PF_6]$  y  $[C_8C_1Im][PF_6]$  no se pudo obtener una membrana lo suficientemente homogénea con un 80% p/p de líquido iónico.



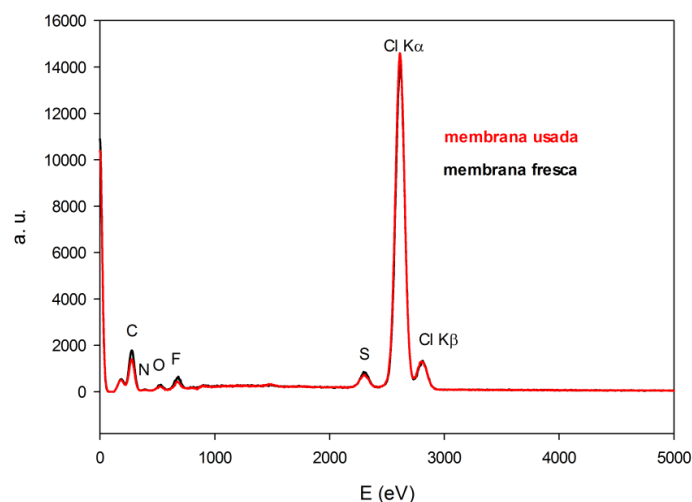
**Figura 9.16.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_8C_1Im][NTf_2]$  (20, 30, 50 y 70% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

**Tabla 9.8.** Pesos inicial y final de  $[C_8C_1Im][NTf_2]$  y PVC de las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

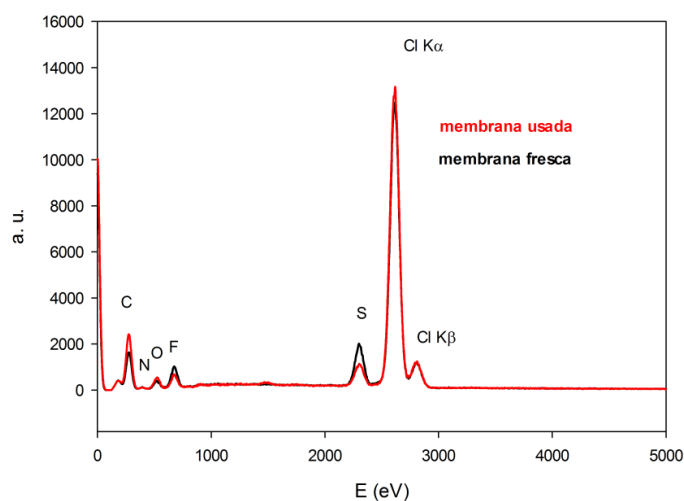
Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_8C_1Im][NTf_2]$	0.2368	0.0631	0.0596	5.55
30% $[C_8C_1Im][NTf_2]$	0.2052	0.0963	0.0890	7.58
50% $[C_8C_1Im][NTf_2]$	0.1165	0.1511	0.0709	53.08
70% $[C_8C_1Im][NTf_2]$	0.0314	0.2150	0.0706	67.16

Las micrografías obtenidas para las membranas frescas de 20% y 70% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  (no incluidas) mostraron superficies lisas y de apariencia homogénea, con algunas gotículas distribuidas irregularmente que son lavadas tras los cuatro ciclos de ensayo de estabilidad, al igual que en el caso de las membranas con  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  y  $[C_8C_1Im][PF_6]$ .

Los espectros EDX obtenidos a partir de las membranas 20% y 70% p/p  $[C_8C_1Im][NTf_2]$  frescas y usadas (Figuras 9.17 y 9.18 respectivamente) muestran una mayor pérdida de líquido iónico en la membrana de mayor concentración inicial de  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ .



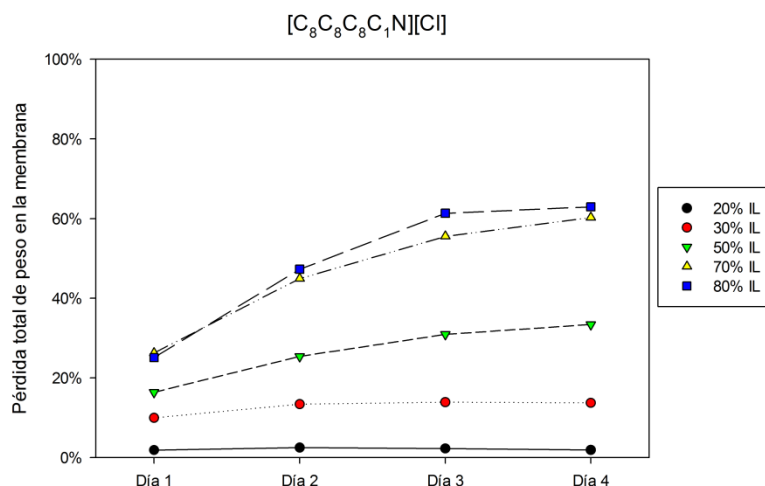
**Figura 9.17.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.



**Figura 9.18.** Espectro EDX de la membrana con 70% p/p  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

### 9.3.1.6. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$

La estabilidad de las membranas basadas en el líquido iónico  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ , cuyos resultados se muestran en la Figura 9.19, también fue estudiada. Puede observarse que las membranas de  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  fueron capaces de retener una cantidad de líquido iónico significativa después de los cuatro ciclos de ensayo, especialmente la membrana preparada con 80% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  que retuvo hasta 102 mg de líquido iónico. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 9.9. Además, la transparencia de esta membrana permite su uso en dispositivos ópticos.

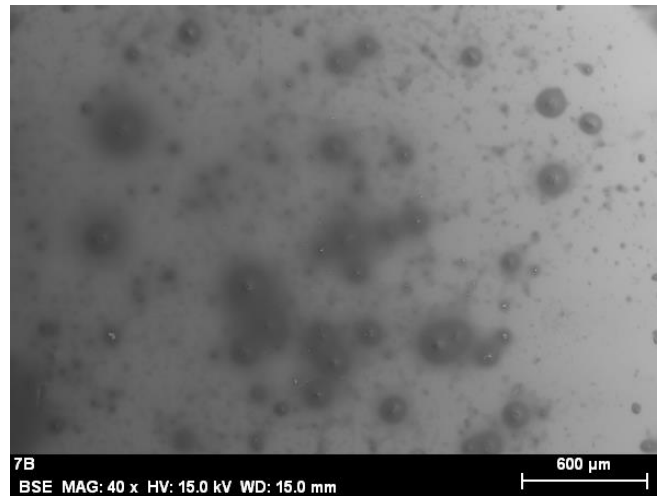


**Figura 9.19.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  (20, 30, 50, 70 y 80% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

**Tabla 9.9.** Pesos inicial y final de  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  y PVC de las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

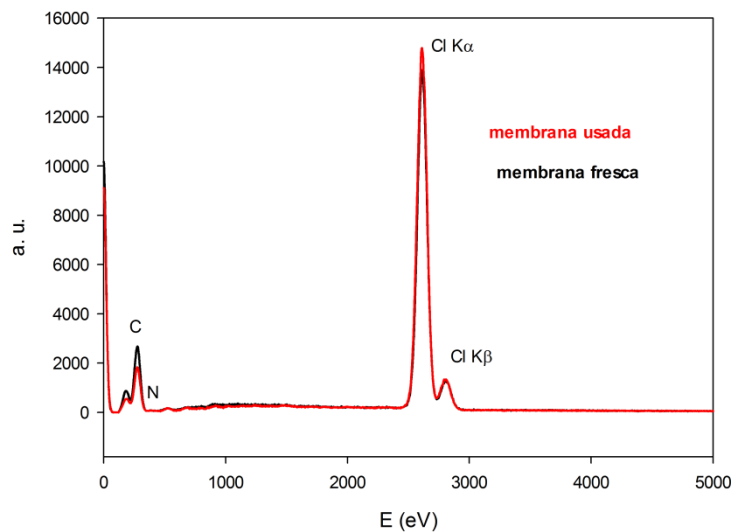
Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$	0.2431	0.0643	0.0589	8.40
30% $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$	0.2123	0.0955	0.0555	41.88
50% $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$	0.1539	0.1567	0.0566	63.88
70% $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$	0.0904	0.2142	0.0773	63.91
80% $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$	0.0621	0.2463	0.1020	58.59

Las membranas frescas con un 20% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  mostraron una apariencia muy limpia y homogénea (no se muestran las micrografías). Por el contrario, la membrana con un 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  muestra una superficie completamente manchada, como se observa en la Figura 9.20. Estas manchas contienen una gran cantidad de líquido iónico, basándonos en el espectro EDX de las zonas manchadas. Después de los cuatro ciclos de ensayo, la superficie se limpió dejando una apariencia homogénea en ambos casos (20% y 70% p/p de líquido iónico).

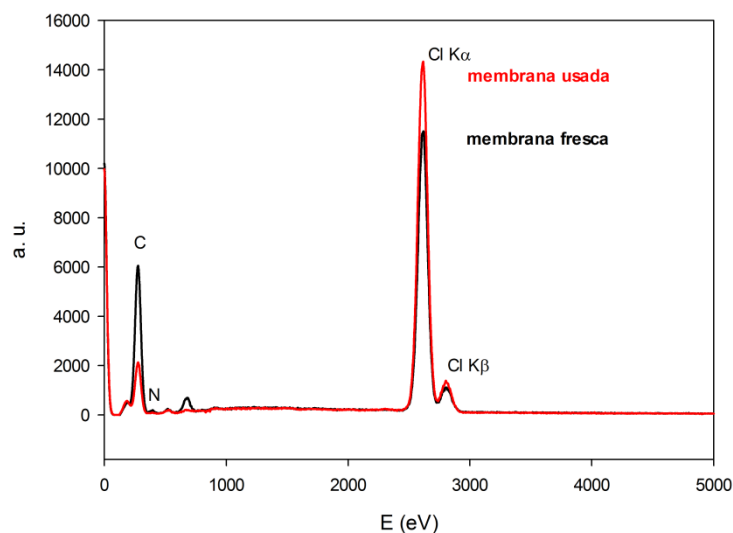


**Figura 9.20.** Micrografía electrónica de barrido de la membrana fresca preparada con 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ .

El elemento traza en este caso fue el nitrógeno, que muestra mayores pérdidas en la membrana con 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  que en la de 20% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ , como puede observarse en los espectros correspondientes (Figuras 9.21 y 9.22 respectivamente).



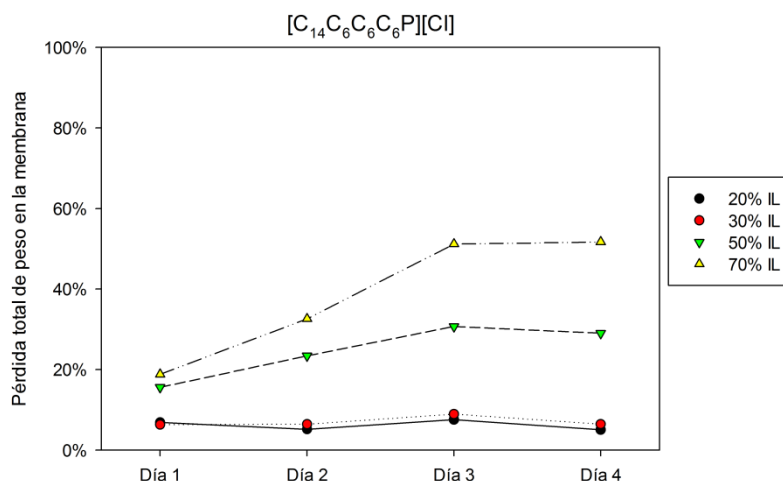
**Figura 9.21.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.



**Figura 9.22.** Espectro EDX de la membrana con 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

### 9.3.1.7. Membranas basadas en el líquido iónico $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$

La Figura 9.23 muestra la evolución de las pérdidas de peso en las membranas con  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  durante los ciclos de ensayo para los diferentes porcentajes de líquido iónico. En este caso tampoco se pudieron realizar los ensayos con la membrana de 80% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  debido a que su extrema fragilidad impedía su manejo. Como se puede observar, la tendencia de las pérdidas se invierte entre los ciclos 1 y 2 y los ciclos 3 y 4, respecto al resto de líquidos iónicos.



**Figura 9.23.** Evolución de las pérdidas de peso en las membranas de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  (20, 30, 50 y 70% p/p) durante los ensayos de estabilidad en agua.

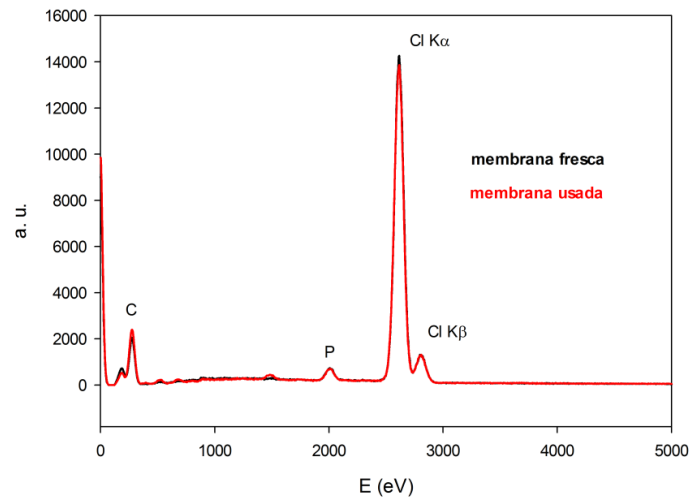
La Tabla 9.10 muestra los pesos inicial y final de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y el peso de PVC junto con el porcentaje de pérdida de líquido iónico obtenidos con estas membranas. En este caso, las pérdidas también aumentan con la cantidad de líquido iónico inicial en la membrana, aunque debe tenerse en cuenta que la diferencia de las pérdidas entre las membranas preparadas con 20% y 30% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  fue mucho menor que entre las membranas con 50% y 70% p/p del líquido iónico. Como en el caso del  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , este hecho está relacionado con la máxima cantidad de líquido iónico que puede retener la membrana preparada con 30% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , que fue de 74 mg después de los cuatro ciclos de operación, como se muestra en la Tabla 9.10.

**Tabla 9.10.** Pesos inicial y final de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y PVC de las membranas sometidas al ensayo de estabilidad en agua.

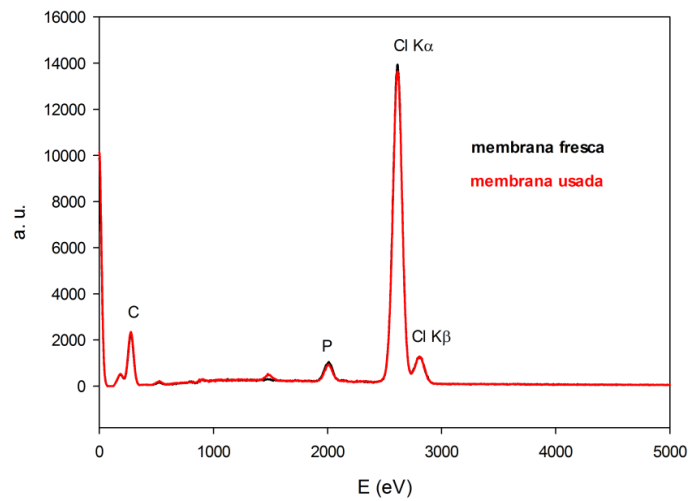
Membrana	PVC (g)	Peso inicial de líquido iónico (g)	Peso final de líquido iónico (g)	Pérdida de líquido iónico (%)
20% $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$	0.2409	0.0608	0.0477	21.55
30% $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$	0.2113	0.0906	0.0739	18.43
50% $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$	0.1507	0.1499	0.0914	39.03
70% $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$	0.0901	0.2114	0.1110	47.49

Debido a que este líquido iónico ya se había estudiado en Capítulos anteriores como parte de membranas poliméricas en proporciones entre el 20% y el 70% p/p, se realizó un análisis SEM-EDX de todas las membranas preparadas con el mismo (20, 30, 50 y 70% p/p de  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ ), frescas y tras los ensayos de estabilidad en agua. La morfología de todas las membranas mostró en general una superficie limpia y homogénea por lo que no se incluyen sus micrografías. Los espectros EDX de estas membranas se muestran en las Figuras 9.24, 9.25, 9.26 y 9.27. Puede observarse que las mayores pérdidas se produjeron en las membranas construidas con 50% y 70% p/p del líquido iónico, tal y como indican los valores de la Tabla 9.10.

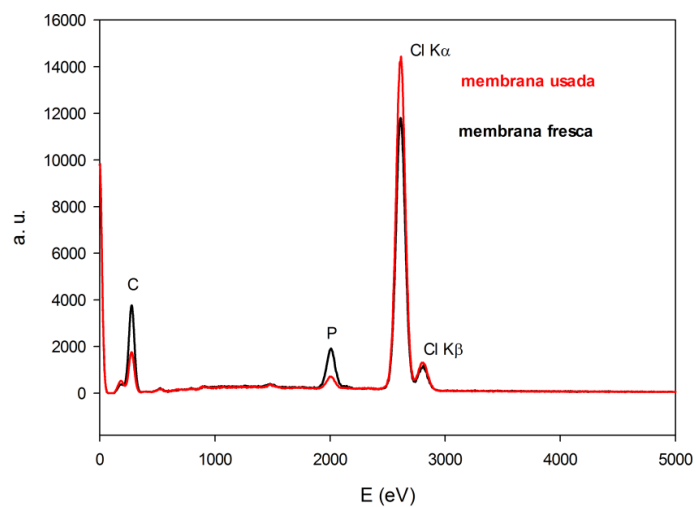




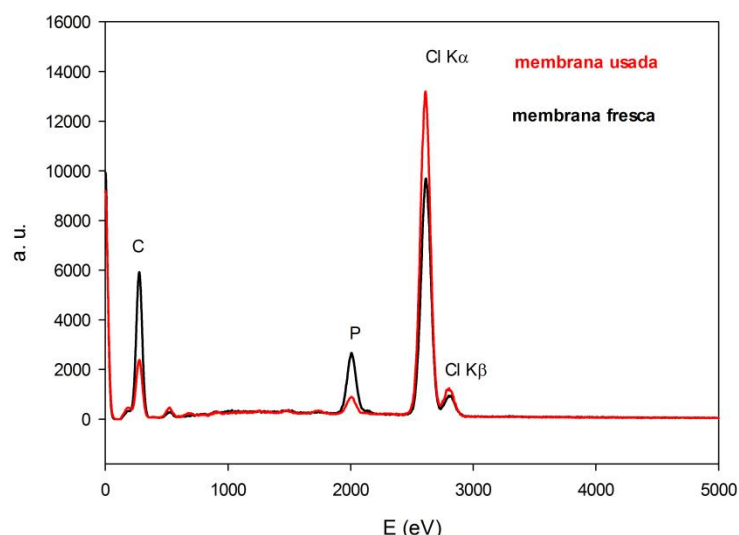
**Figura 9.24.** Espectro EDX de la membrana con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.



**Figura 9.25.** Espectro EDX de la membrana con 30% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.



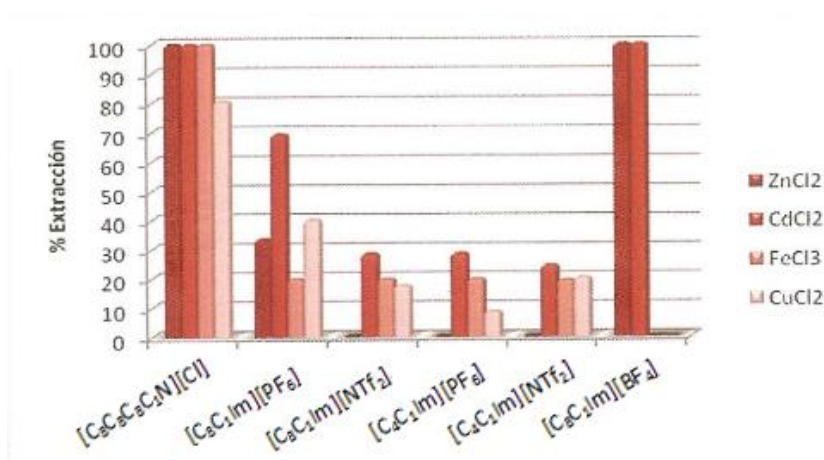
**Figura 9.26.** Espectro EDX de la membrana con 50% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.



**Figura 9.27.** Espectro EDX de la membrana con 70% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P^+][Cl^-]$ , fresca y tras los ensayos de estabilidad en agua.

### 9.3.2. Pertracción de $Zn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Cu^{2+}$ y $Cd^{2+}$ de disoluciones HCl 1 M mediante membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos

En estudios previos del grupo de investigación [15] se llevó a cabo la extracción selectiva de los iones metálicos de interés  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  mediante el uso de algunos de los líquidos iónicos aquí estudiados ( $[C_8C_8C_8C_1N][Cl^-]$ ,  $[C_8C_1Im][NTf_2^-]$ ,  $[C_8C_1Im][PF_6^-]$ ,  $[C_4C_1Im][NTf_2^-]$ ,  $[C_4C_1Im][PF_6^-]$  y  $[C_8C_1Im][BF_4^-]$ ) dada su baja solubilidad en agua y diferente composición catiónica y aniónica. Los porcentajes de extracción que se obtuvieron en dicho estudio se muestran en la Figura 9.28.



**Figura 9.28.** Porcentajes de extracción de  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  de disoluciones clorhídricas (HCl 1 M) mediante diferentes líquidos iónicos.

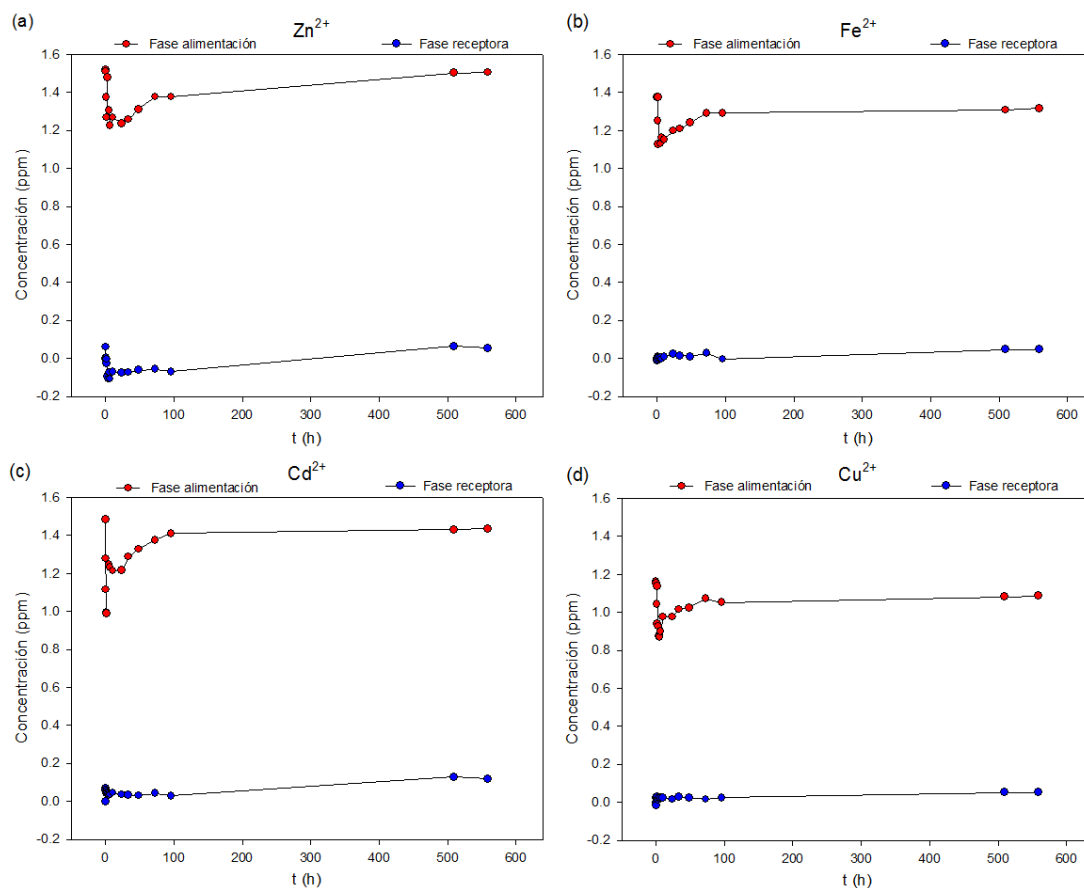
Como se observa en la Figura 9.27, se consiguió la extracción casi completa de los iones de  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Cd^{2+}$  usando el líquido iónico  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  y de los iones  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  mediante el líquido iónico  $[C_8C_1Im][BF_4]$ . Por otro lado, el líquido iónico  $[C_8C_1Im][PF_6]$  permitió la extracción de los cuatro metales estudiados aunque en menor medida que con  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  con el que se consiguió el mayor porcentaje de extracción (81%) para el ion  $Cu^{2+}$ .

Más tarde [7], en procesos de pertracción de disoluciones de  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y de mezclas de dichos metales en disoluciones clorhídricas empleando membranas líquidas soportadas basadas en los líquidos iónicos  $[C_8C_1Im][BF_4]$ ,  $[C_8C_1Im][PF_6]$  y  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ , se observó que las membranas con  $[C_8C_1Im][BF_4]$  y  $[C_8C_1Im][PF_6]$  perdieron casi un 97% del líquido iónico inicialmente soportado en las mismas y las fases separadas llegaron al equilibrio en apenas 24 y 72 horas respectivamente, debido a la inestabilidad de dichas membranas a medios altamente polares. Por otro lado, las membranas compuestas por  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  resultaron más estables, permaneciendo más de un 75% del líquido soportado tras el ensayo de pertracción.

Considerando que los líquidos iónicos  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  y  $[C_8C_1Im][PF_6]$  permitieron la extracción de los cuatro metales estudiados, y teniendo en cuenta la inestabilidad de las membranas líquidas soportadas, se decidió realizar la pertracción de los iones metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  mediante las membranas poliméricas de inclusión hasta ahora estudiadas en esta tesis. Con los resultados de estabilidad obtenidos en el apartado anterior se seleccionaron la membrana con 30% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  y 70% p/p PVC y la membrana con 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  y 30% p/p PVC para llevar a cabo los ensayos de pertracción.

#### **9.3.2.1. Pertracción a través de membranas con 30% p/p $[C_8C_1Im][PF_6]$**

El ensayo de transporte fue realizado como se indica en el Apartado 9.2.5 manteniendo el sistema durante 560 horas de operación. En la Figura 9.29 se muestran los perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora de los distintos iones metálicos.

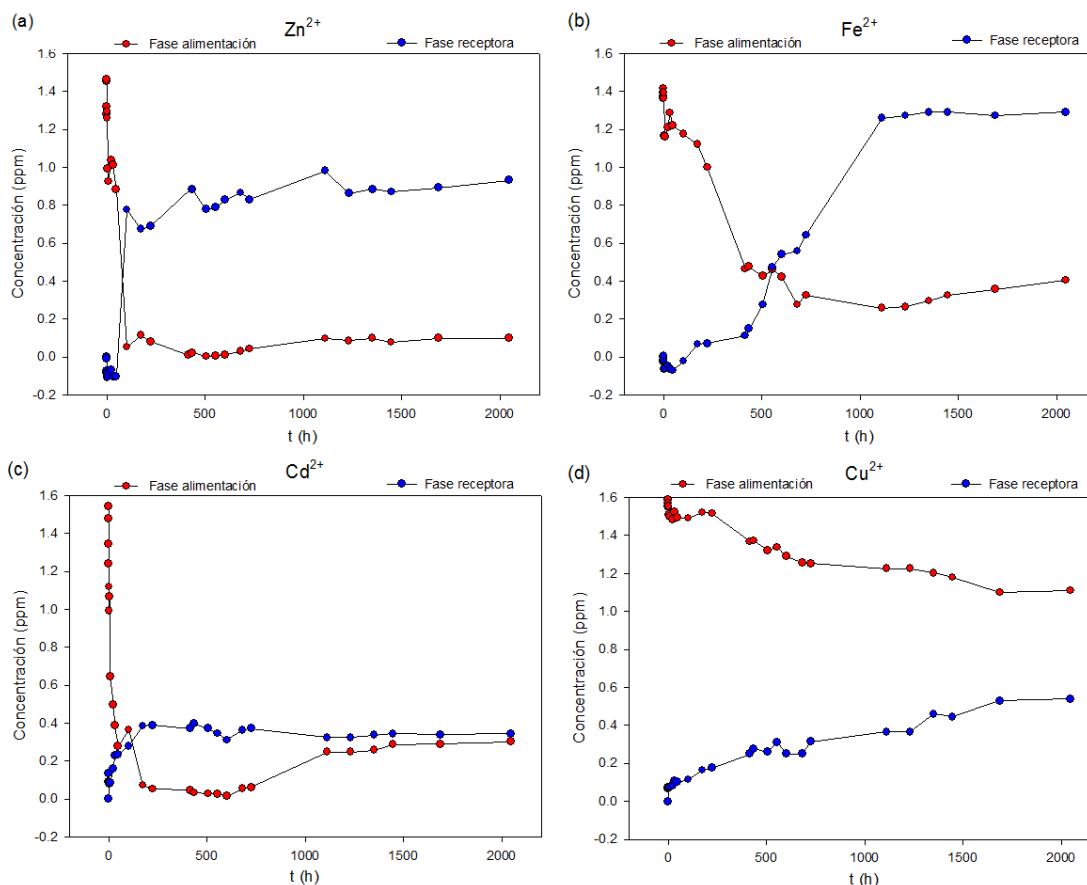


**Figura 9.29.** Perfiles de concentración en las fases alimentación (iones metálicos en HCl) y receptora (agua), durante el ensayo de transporte de los iones: a) Zn<sup>2+</sup>; b) Fe<sup>2+</sup>; c) Cd<sup>2+</sup>; d) Cu<sup>2+</sup>; a través de la membrana de 30% p/p [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>].

En general se observa una disminución de los iones metálicos en la fase alimentación de aproximadamente un 20% que llega a un mínimo a las seis horas de funcionamiento para volver a alcanzar la concentración inicial. Por otro lado, en la fase receptora la concentración apenas aumentó durante las 560 horas de ensayo. Esto significa que la membrana absorbió los iones metálicos durante las primeras horas de trabajo para después volver a la fase alimentación sin llegar a extraerse sobre la fase receptora. En cuanto a la estabilidad de la membrana, cabe destacar que tras casi 600 horas de operación se mantuvo un 47.7% del líquido iónico inicial en la misma. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que su aplicación a la separación selectiva de metales no es satisfactoria.

### 9.3.2.2. Pertracción a través de membranas con 70% p/p $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$

En la Figura 9.30 se muestran los perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora de los distintos iones metálicos.



**Figura 9.30.** Perfiles de concentración en las fases alimentación (iones metálicos en HCl) y receptora (agua), durante el ensayo de transporte de los iones: a) Zn<sup>2+</sup>; b) Fe<sup>2+</sup>; c) Cd<sup>2+</sup>; d) Cu<sup>2+</sup>; a través de la membrana de 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ .

Como puede observarse, los resultados difieren notablemente de los obtenidos anteriormente con la membrana de  $[C_8C_1Im][PF_6]$ . En el caso del zinc (Figura 9.30a) la concentración aumentó en la fase receptora, disminuyendo en la fase alimentación hasta alcanzar un valor constante pasadas aproximadamente 100 horas. En cuanto al hierro (Figura 9.30b), el valor constante se alcanzó a partir de unas 1100 horas de proceso, cuando los valores de las fases alimentación y receptora dejaron de variar de forma significativa. Estos resultados son muy satisfactorios ya que suponen que con la membrana actual se consiguió concentrar ambos iones metálicos en la fase receptora, demostrando la viabilidad de esta membrana para la recuperación de los mismos.

Respecto al ion  $\text{Cd}^{2+}$ , el comportamiento observado difiere de los anteriores. Mientras que la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en la fase alimentación disminuye casi a la misma velocidad que lo hacía en el caso del  $\text{Zn}^{2+}$  y parecida a la del  $\text{Fe}^{2+}$ , la concentración en la fase receptora no aumenta de la misma forma, siendo la suma de concentraciones menor que la inicial. Esto es debido a que el  $\text{Cd}^{2+}$  de la fase alimentación se absorbe rápidamente en la membrana gracias al líquido iónico. Sin embargo la re-extracción hacia la fase receptora es más lenta, quedando siempre una cierta cantidad del ion metálico retenida en la membrana. También cabe destacar que cerca de las 700 horas de operación aumenta la fase alimentación lo cual sería debido a una nueva redisolución del  $\text{Cd}^{2+}$  acumulado en la membrana que no ha pasado a la fase receptora.

En el caso del  $\text{Cu}^{2+}$ , la concentración del ion en la fase alimentación disminuyó de forma continua al igual que aumentó en la fase receptora, pero a una velocidad mucho menor que con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Tras 2000 horas de ensayo las concentraciones en ambas fases no llegaron a estabilizarse, mientras que en todos los iones anteriores la concentración alcanzaba un valor prácticamente estable.

Con el fin de comprobar la estabilidad de la membrana tras el ensayo de 85 días, se realizó la pesada de la misma. Siendo el peso inicial de líquido iónico en la membrana de 0.1263 g y el final de 0.1038 g, podemos concluir que, puesto que se mantuvo dentro de la membrana un 82% del peso inicial de líquido iónico, esta membrana de 70% p/p  $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{Cl}]$  y 30% p/p PVC posee una gran estabilidad operacional.

Considerando los resultados anteriores, podemos decir que esta membrana permite la separación selectiva de la mezcla de los iones metálicos ensayados,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , lo que permitiría su aplicación en la industria hidrometalúrgica del zinc cuyo principal problema es la separación selectiva de estos iones metálicos.

## 9.4. Conclusiones

En primer lugar cabe destacar que la cantidad final de líquido iónico inmovilizada en las membranas no sólo depende de la cantidad de líquido iónico utilizado sino también de la proporción de líquido iónico/polímero soporte, siendo la proporción óptima dependiente del

tipo de líquido iónico empleado. Por ejemplo, la cantidad óptima de líquido iónico fue del 30% p/p para el  $[C_8C_1Im][BF_4]$  y del 70% p/p para el  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ .

Otra característica destacable es que la cantidad de líquido iónico retenida después de cuatro ciclos de ensayo de estabilidad en agua no solo dependía de la solubilidad del líquido iónico en agua sino que también depende de la interacción entre el líquido iónico y el soporte polimérico. Por ejemplo, la solubilidad del  $[C_8C_1Im][BF_4]$  es mayor que las de  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  y  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , sin embargo tras los cuatro ciclos de ensayo las membranas que retuvieron más cantidad de líquido iónico fueron las construidas con  $[C_8C_1Im][BF_4]$ . Esto significa que la interacción específica entre los líquidos iónicos y el polímero soporte (en este caso el PVC) juegan un papel importante en la estabilidad de la membrana.

Cuando se evalúan los resultados es importante resaltar que los procedimientos previos para la inmovilización del líquido iónico en la membrana, como la introducción del líquido iónico en los poros de la membrana mediante presión o vacío, permiten retener  $16.3 \text{ mg/cm}^2$  en el interior de las mismas. Esta cantidad se pierde casi completamente cuando la membrana es expuesta a fases acuosas. Sin embargo, el uso de los métodos de casting para preparar membranas poliméricas de inclusión con líquidos iónicos ha permitido conseguir hasta  $27.3 \text{ mg/cm}^2$  de líquido iónico después de cuatro ciclos de lavado en agua. Estos resultados son muy prometedores y nos permiten obtener membranas altamente estables en medios acuosos.

Estas membranas muestran una excelente estabilidad operacional, especialmente la membrana de 70% p/p de  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  con la que se obtuvieron los mejores resultados en el presente trabajo para la separación de los iones metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ . Las bajas cinéticas de permeación encontradas podrían aumentarse mediante el empleo de ultrasonidos que mejoren la velocidad de difusión durante el proceso de separación.

## 9.5. Bibliografía

- [1] L.J. Lozano, C. Godínez, A.P. De Los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F.J. Alguacil, 'Recent advances in supported ionic liquid membrane technology', *J. Membr. Sci.* 376 (2011) 1-14

- [2] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion', *Desalination* 244 (2009) 122-129
- [3] M. Regel-Rosocka, K. Materna, 'Ionic liquids for separation of metal ions and organic compounds in aqueous solutions', in A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 153-188
- [4] A.P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, K.S. Ryder, 'Processing of metals and metal oxides using ionic liquids', *Green Chem.* 13 (2011) 471-481.
- [5] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, 'Use of ionic liquids as "green" solvents for extractions', *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1089-1096.
- [6] I. Billard, 'Ionic liquids: new hopes for efficient lanthanide/actinide extraction and separation?', en J.C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), 'Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths', Elsevier (2013) 213-273.
- [7] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Anzola, C. Godínez, F. Tomás-Alonso, J. Quesada-Medina, 'On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 469-481
- [8] L.C. Branco, J.G. Grespo, C.A.M. Afonso, 'Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as a novel supported liquid membranes', *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3865-3871
- [9] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, 'A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids', *J. Membr. Sci.*, 300 (2007) 88-94
- [10] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Villora, 'Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability', *J. Membr. Sci.*, 341 (2009) 172-177
- [11] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Villora, 'Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature', *Desalination* 245 (2009) 776-782
- [12] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Villora, 'Understanding the influence of the ionic liquid composition and the surrounding phase nature on the stability of supported ionic liquid membranes', *AIChE J.* 58 (2012) 583-590



- [13] F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, R. Alvarez, J. A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymer inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969
- [14] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, 'Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport', *J. Membr. Sci.* 372 (2011) 314-321
- [15] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez, 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 605-608





# Capítulo 10.

**Estudios de Estabilidad y Transporte de  
Membranas Líquidas Soportadas  
Basadas en Líquidos Iónicos Magnéticos**

---



## 10.1. Introducción

Las investigaciones centradas en la separación, extracción y recuperación de diferentes compuestos químicos han sido objeto de un creciente interés relacionado con la mejora del rendimiento de los procesos de aplicación.

Las membranas líquidas soportadas (SLMs) han sido reconocidas como una alternativa sostenible para mejorar el rendimiento (permeabilidad y selectividad) de diversos procesos de separación [1-3]. Algunas aplicaciones de estas membranas están relacionadas con la eliminación de contaminantes en efluentes, la recuperación de iones metálicos de disoluciones acuosas y CO<sub>2</sub>, o con la separación de mezclas gaseosas [4-6]. Sin embargo, presentan algunas limitaciones debido a su estabilidad mecánica y su rendimiento a largo plazo, que reducen el flujo a través de la membrana y la selectividad en aplicaciones industriales. Por ello se han llevado a cabo diferentes planteamientos para minimizar los problemas de estabilidad, tales como el diseño adecuado de la SLM y de las fases de contacto, condiciones de operación moderadas o la protección de la membrana con una capa de gel [7-8].

En una membrana líquida soportada se incorpora una disolución específica de disolvente/intercambiador dentro de la estructura porosa de la membrana polimérica o cerámica. Esta configuración permite disolver un soluto específico desde la fase alimentación en la superficie de la membrana de forma que la molécula se difunde a través de la misma, extrayendo así el soluto hacia la fase receptora. Uno de los intercambiadores más utilizados con las SLMs son los líquidos iónicos (ILs) debido a las ventajas que proporcionan al proceso gracias a sus propiedades.

Los líquidos iónicos tienen la particularidad de que su capacidad fisicoquímica se puede ajustar cambiando el catión y el anión presente en su estructura para aplicaciones específicas [9]. La sustitución del anión por un complejo metálico con comportamiento magnético es un enfoque reciente e interesante. Estos nuevos líquidos iónicos se describen como líquidos iónicos magnéticos (MILs), y presentan una respuesta significativa cuando se exponen a un campo magnético de acuerdo a la influencia magnética en sus propiedades intrínsecas. Recientemente se han demostrado algunas aplicaciones potenciales de los MILs en el desarrollo de fluidos magnéticos basados en nanopartículas en catálisis, procesos de extracción y en dispositivos electrocrómicos [10-12].

Algunos estudios recientes han mostrado uno de los puntos más interesantes respecto a estos líquidos: la comprensión de la influencia del campo magnético en las propiedades de los

líquidos iónicos magnéticos [13-16]. Según Lee y cols. [13] la influencia del campo magnético en la solubilidad de los MILs depende de la concentración del líquido iónico en mezclas acuosas binarias y la fuerza del campo magnético. Jiang y cols. [17] observaron que la solubilidad del benceno aumenta en el MIL paramagnético  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$  cuando se aplica un campo magnético rotacional. Además, Santos y cols. [18] observaron que para MILs con diferentes aniones magnéticos, como  $[C_{14}C_6C_6C_6P]_3[GdCl_6]$ ,  $[C_{14}C_6C_6C_6P]_2[MnCl_4]$ ,  $[C_{14}C_6C_6C_6P][FeCl_4]$  y  $[C_{14}C_6C_6C_6P]_2[CoCl_4]$ , la viscosidad disminuye en presencia de un campo magnético con intensidades superiores a 2 Tesla [18]. Por otro lado, un reciente estudio  $^1H$ -RMN de dinámica molecular de dos líquidos iónicos, magnéticos y no magnéticos, mostró la relación entre la viscosidad y la autodifusión de los líquidos iónicos puros en presencia de un campo magnético fuerte, con la evidencia de que los tiempos de relajación cambian, llevando a un incremento de los coeficientes de autodifusión de acuerdo con la disminución de la viscosidad de los MILs [19].

La influencia del campo magnético sobre las propiedades físicas de los líquidos iónicos magnéticos puede explicarse por la dependencia entre la intensidad del campo magnético y la orientación molecular de las especies magnéticas. De este modo, la dependencia puede sugerir que el campo magnético puede controlar la densidad de carga, la solubilidad o la capacidad de los MILs de disolver diferentes compuestos químicos, dando lugar a un significativo impacto en el transporte de solutos a través del medio del líquido iónico magnético. Por ello es importante alcanzar una mejor comprensión de la influencia del campo magnético sobre las propiedades de los líquidos iónicos magnéticos y cómo pueden modificarse para conseguir el comportamiento más apropiado del MIL. Una vez que las propiedades macroscópicas de los líquidos iónicos magnéticos se relacionan con su estructura microscópica, se espera que las estructuras magnéticas locales desempeñen un papel clave en la respuesta del líquido iónico magnético a través del campo magnético [16].

Se han estudiado algunas evidencias en el transporte de ciertos compuestos en presencia de un campo magnético. Hamaguchi y cols. [20] demostraron la posibilidad del transporte de un gas en MILs mediante el cambio en la trayectoria de las burbujas de  $N_2$  en presencia de un campo magnético. Deng y cols. [21] demostraron una mejora en la extracción de compuestos fenólicos con el MIL  $[C_{14}C_6C_6C_6P][FeCl_4]$  en presencia de un imán de neodimio. Además, Santos y cols. [18] llevaron a cabo un trabajo sobre la permeación de  $CO_2$  a través de una membrana líquida soportada basada en líquidos iónicos magnéticos (SMILM) aplicando un campo magnético externo de intensidades entre 0 y 2 Tesla, mostrando un aumento de la permeabilidad del gas para  $CO_2$  y  $N_2$  sin cambiar la selectividad, sólo dependiendo de la

susceptibilidad magnética del líquido iónico. La SMILM con el líquido iónico magnético  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{P}]_3[\text{GdCl}_6]$  mostró el máximo aumento de permeabilidad del  $\text{CO}_2$  (21.64%) en comparación con la ausencia de campo magnético [18].

En este capítulo se estudia la influencia de un campo magnético sobre las propiedades de los líquidos iónicos magnéticos  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  en el transporte de ibuprofeno y  $\alpha$ -pineno a través de SMILMs basadas en dichos líquidos iónicos, y en consecuencia, sobre la solubilización y permeación de dichas especies. El estudio de la viscosidad de los tres líquidos iónicos magnéticos puros se realizó en presencia y en ausencia del campo magnético que se correlaciona con la difusión de ambos compuestos orgánicos, ibuprofeno y  $\alpha$ -pineno, a través de los MILs y explica el rendimiento del proceso de transporte.

## 10.2. Materiales y métodos

### 10.2.1. Materiales y reactivos

Además de los reactivos mencionados en capítulos anteriores, se utilizaron los siguientes: Dodecano, Hexano, tolueno, dioxano, diisopropil éter, 1-fenil etanol y  $\alpha$ -pineno fueron suministrados por Sigma Aldrich. Las membranas soporte de fluoruro de polivinilideno (PVDF) hidrofóbico para la preparación de las SMILMs fueron proporcionadas por Millipore Corporation (USA). En todo momento se utilizó agua destilada.

Los líquidos iónicos magnéticos seleccionados fueron: tribromuro de triclorogadolinio de tri((R)-1-butil-3-(3-hidroxi-2-metilpropil)imidazolio),  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ , tetracloroferrato de 1-octil-3-metilimidazolio,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ , y tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ .

El primero de ellos fue sintetizado en el Institute of Chemical Process Fundamentals Academy of Sciences of the Czech Republic. Bromuro de (R)-1-butil-3-(3-hidroxi-2-metilpropil)imidazolio, preparado según los procedimientos publicados [22], y cloruro de gadolinio(III) hexahidratado fueron disueltos en metanol, manteniendo la disolución con agitación durante una noche. El disolvente se eliminó mediante un rotavapor y el producto se secó en alto vacío durante 12 horas hasta obtener el producto deseado con un rendimiento casi cuantitativo (23 g, 97%).

Los tres últimos líquidos iónicos fueron sintetizados por el grupo del Profesor Carlos A. M. Afonso de la *Faculdade de Farmácia* de la *Universidade de Lisboa* (Portugal), de acuerdo con el procedimiento experimental publicado previamente [23, 24].

Los solutos orgánicos  $\alpha$ -pineno e ibuprofeno fueron seleccionados debido a sus propiedades y aplicaciones. El ibuprofeno es un compuesto anfifílico mientras que el pineno es una molécula hidrofóbica, siendo ambos compuestos de un gran interés en un amplio rango de aplicaciones médicas, farmacéuticas y alimentarias.

Se prepararon disoluciones de  $\alpha$ -pineno 0.1 y 0.3 M en hexano y dodecano, 1-fenil etanol 0.1 y 0.3 M en diisopropil éter y dodecano, e ibuprofeno (en forma racémica)  $3.5 \times 10^{-3}$  M en dodecano, pesando la cantidad correspondiente de soluto y disolviendo en 100 mL del disolvente correspondiente en matraz aforado.

### 10.2.2. Preparación de las membranas

Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos magnéticos (SMILMs) se prepararon usando como soporte membranas microporosas comerciales de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con un diámetro de poro de 0.22  $\mu\text{m}$  y un grosor medio de 125  $\mu\text{m}$ , de Millipore Corporation (USA).

De la membrana comercial se corta una pieza de 17.3  $\text{cm}^2$  con la ayuda de una plantilla. Para inmovilizar el MIL, esta membrana polimérica microporosa se introduce en una cámara de vacío durante tres horas a 50°C de forma que se extraiga el aire del interior de los poros y así permita la fácil entrada del MIL en la estructura porosa. Después se reparten sobre la membrana unas gotas del MIL (unos 0.8 mL aproximadamente) usando una jeringa. Se deja una hora a 50°C sin aplicar vacío y se retira el exceso de líquido de la superficie de la membrana cuidadosamente con un papel. Por último la membrana se deja una hora más a vacío a 50°C.

La cantidad de líquido iónico inmovilizado en la membrana se determina gravimétricamente, y el aumento de grosor se mide usando un micrómetro antes y después del procedimiento de inmovilización.

Las membranas así obtenidas tienen un contenido del 53% p/p de líquido iónico.



### 10.2.3. Tests de contacto

La selección de las fases alimentación y receptora se llevó a cabo mediante tests de contacto preliminares para evaluar la estabilidad de la membrana teniendo en cuenta la lixiviación del líquido iónico magnético desde la misma hasta el medio.

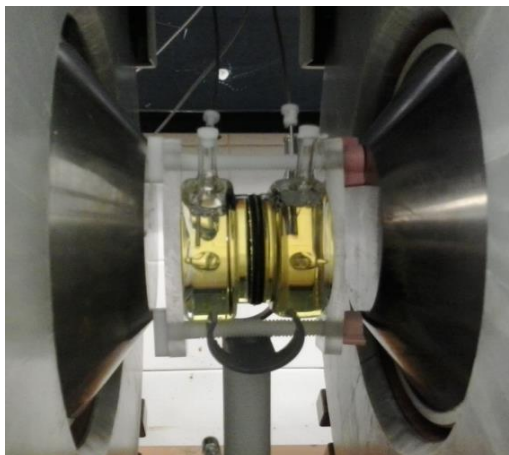
En estos test de contacto se probaron dos solventes orgánicos, dodecano y hexano, y tres líquidos iónicos magnéticos:  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$ ,  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$  y  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ . De las membranas preparadas como se describió anteriormente, se corta una pieza de  $1.77\text{ cm}^2$  y se coloca en un vial cerrado con 8 mL de disolvente. Este tamaño de membrana fue seleccionado teniendo en cuenta la cantidad de volumen utilizado, de forma que pudiera extrapolarse a la relación volumen de disolvente/área de la SMILMs en la célula de difusión.

### 10.2.4. Estudios de transporte

Los estudios de transporte con las SMILMs se llevaron a cabo usando una célula de difusión de cristal con dos compartimentos independientes, de unos 40 mL cada uno, separados por la membrana, con un área efectiva de  $9.6\text{ cm}^2$ . El contenido de ambos compartimentos se mantiene agitado por burbujeamiento de nitrógeno.

La membrana se coloca en medio de los compartimentos y se asegura el cierre hermético entre ellos. Ambos compartimentos se rellenan al mismo tiempo, uno con disolvente que constituirá la fase de separación y otro con la disolución de disolvente/soluto que constituirá la fase de alimentación.

Una vez preparada la célula se coloca en el soporte entre las bobinas, ajustando la distancia de éstas a la célula. Una vez conectada la agitación y la refrigeración, se conecta la fuente de alimentación que proporciona el campo magnético (en su caso). En la Figura 10.1 se muestra el dispositivo experimental durante el ensayo.



**Figura 10.1.** Célula de difusión entre los polos del electroimán durante el experimento.

Los ensayos se realizan en ausencia y en presencia de un campo magnético de intensidad 1.2 Tesla, aplicado usando un Electroimán Dipolar GMW 3473-70 de GMW Associates, USA, con un espacio entre polos de 75 mm.

Se toman muestras de 50  $\mu\text{L}$  y una vez terminado el ensayo, se miden los volúmenes restantes en cada compartimento. Todas las muestras se almacenan en el congelador hasta su posterior análisis. La membrana es pesada al inicio y final de cada ensayo.

#### 10.2.5. Métodos analíticos

La concentración analítica de  $\alpha$ -pineno en ambos compartimentos, alimentación y separación, se analizó a lo largo del experimento usando un cromatógrafo de gases Varian GC equipado con detector de ionización de llama (FID). Se usó una columna de sílica Zebron-5 (30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) con una pre-columna instalada, usando las siguientes condiciones: temperatura del inyector: 280°C; temperatura del detector: 280°C; programa de temperaturas del horno: 50 - 300°C; relación de dispersión: 1:50; y manteniendo un flujo de Helio de 1 mL/min. El patrón interno fue limoneno y las correspondientes áreas cromatográficas de los compuestos se obtuvieron a través del software Varian.

La concentración total de ibuprofeno fue analizada por HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia) usando una columna Hychrom Hypersil 5APS con las condiciones siguientes: proporción n-hexano:isopropanol:TFA 98:2:0.1 (en volumen) como efluente a 1 mL/min, 25°C, midiendo a 254 nm.

Para cuantificar el desplazamiento de los líquidos iónicos magnéticos durante los ensayos de transporte se utilizó el análisis por ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo) para medir el total de hierro y gadolinio que había en las muestras de cada fase al principio y final de cada ensayo. Siendo esta cantidad nula al principio de cada ensayo tanto en la fase alimentación como en la fase receptora. Además, en las muestras tomadas al final de cada ensayo se obtuvieron porcentajes pequeños de ambos metales lo que indica que la lixiviación del MIL desde la membrana no afectaría a los cálculos, al ser esta mínima.

#### **10.2.6. Medidas de viscosidad de los líquidos iónicos magnéticos**

La viscosidad de los MILs puros que fueron seleccionados para los ensayos de transporte,  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ ,  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$  y  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$ , se midió usando un viscosímetro capilar de cristal Ubbelohde II y III respectivamente, en presencia y ausencia de campo magnético, para evaluar la influencia del mismo de acuerdo con lo encontrado en la literatura [18, 19]. El viscosímetro se coloca entre los polos del electroimán aplicando campos magnéticos de diferente intensidad, entre 0 y 2 Tesla. Los valores de la viscosidad se obtienen a partir de la media de 6 medidas realizadas con una desviación estándar menor del 0.2 % a una temperatura ambiente de 26°C.

### **10.3. Resultados y discusión**

Para analizar la influencia del campo magnético en el transporte de solutos a través de SMILMs, se llevaron a cabo estudios de transporte de pineno e ibuprofeno en ausencia y presencia de un campo magnético externo de intensidad 1.2 T.

#### **10.3.1. Estudios de transporte a través de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos magnéticos**

Teniendo en cuenta los resultados de los test de contacto realizados previamente, se estudió en primer lugar el transporte de pineno usando dos sistemas diferentes:

- 1- el transporte de  $\alpha$ -pineno desde una disolución  $\alpha$ -pineno/hexano como fase alimentación (con una concentración inicial de  $\alpha$ -pineno de 0.3 M) hacia hexano puro como fase receptora, a través de una membrana líquida soportada basada en el líquido iónico magnético  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ , y
- 2- el transporte de  $\alpha$ -pineno desde una disolución  $\alpha$ -pineno/dodecano como fase alimentación (con una concentración inicial de  $\alpha$ -pineno de 0.3 M) hacia dodecano puro como fase receptora, a través de una membrana líquida soportada basada en el líquido iónico magnético  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ .

En segundo lugar se estudió el transporte de ibuprofeno desde una disolución ibuprofeno/dodecano como fase alimentación (con una concentración inicial de  $3.5 \times 10^{-3}$  M de ibuprofeno) hacia dodecano puro como fase receptora, a través de la membrana formada por el líquido iónico magnético  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ .

En el transporte difusional, la velocidad de transferencia de soluto a través de una membrana no cargada que contiene un líquido, como es el caso de las membranas líquidas soportadas, normalmente viene dada por el coeficiente de transferencia de materia de soluto.

Los coeficientes de transferencia de materia de soluto obtenidos en cada uno de los ensayos se determinaron utilizando el modelo de difusión, que considera la diferencia de concentración de soluto entre la fase alimentación y la fase receptora la fuerza motriz del transporte del soluto. Además, considerando que la fase líquida de la membrana ofrece mayor resistencia al transporte de soluto, se pueden despreciar las resistencias al transporte de materia de las fases alimentación y receptora. Por otro lado, se observó que el volumen de ambos compartimentos se mantuvo idéntico entre sí, que la lixiviación del MIL desde la membrana porosa no fue significativa y que hubo cierta acumulación de soluto en la membrana a tener en cuenta.

El balance de materia de soluto se lleva a cabo relacionando el flujo del mismo con los cambios de la concentración durante el tiempo de operación en ambas fases, alimentación y receptora, mediante las ecuaciones:

$$J_F = \frac{V_F}{A_m} \frac{dC_F}{dt} = K(C_F - C_{F*}) = K(C_F - C_S) \quad (1)$$

$$J_S = \frac{V_S}{A_m} \frac{dC_S}{dt} = K(C_{S*} - C_S) = K(C_F - C_S) \quad (2)$$

Donde  $J$  es el flujo de soluto,  $V_F$  y  $V_S$  son los volúmenes de las fases alimentación y receptora, respectivamente,  $A_m$  es el área de la membrana,  $C_F$  y  $C_S$  son las concentraciones en las dos fases,  $C_{F^*}$  y  $C_{S^*}$  son las concentraciones en el equilibrio en las dos fases, y  $K$  es el coeficiente global de transferencia de materia.

El balance de materia total en este sistema viene dado por la siguiente ecuación, que incluye el término de acumulación en la membrana  $(VC)_{acc}$ :

$$V_F(C_{F0} - C_F) = (VC)_{acc} + V_S C_S \quad (3)$$

Donde  $V_F$  y  $V_S$  son los volúmenes de las fases alimentación y receptora respectivamente,  $C_F$  y  $C_S$  son las concentraciones en ambas fases, y  $(VC)_{acc}$  es el producto del volumen y la concentración de soluto acumulados en la membrana/líquido iónico.

El término de acumulación se añade en el balance de materia una vez que la acumulación en la membrana deja de ser despreciable. Los cambios de volumen alcanzan un máximo del 6% y puede considerarse que no hay variación durante el tiempo de operación.

Considerando  $V_F = V_S$ , a partir de las ecuaciones (2) y (3) se obtienen  $C_S$  y  $C_F$ :

$$V_F C_{F0} - V_F C_F = (VC)_{acc} + V_S C_S$$

$$V_F C_F = V_F C_{F0} - V_S C_S - (VC)_{acc}$$

$$C_F = \frac{V_F C_{F0} - V_S C_S - (VC)_{acc}}{V_F}$$

$$C_F = C_{F0} - C_S - \frac{(VC)_{acc}}{V_F} \quad (4)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{KA_m}{V_S} \left( C_{F0} - \frac{(VC)_{acc}}{V_F} - 2C_S \right) \quad (5)$$

Donde  $(VC)_{acc}$  es la acumulación de soluto con el tiempo en la membrana líquida soportada, que viene dada por el siguiente modelo de regresión no lineal de ajuste a curva con los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  y  $e$ :

$$\frac{dm_{acc}}{dt} = \frac{d + (a - d)}{\left( \left( 1 + \frac{t}{c} \right)^b \right)^e} \quad (6)$$

Siendo  $a$  y  $d$  la mínima y máxima asíntota respectivamente,  $b$  la pendiente,  $c$  la concentración en el punto de inflexión y  $e$  el factor de asimetría.

Puesto que el modelo aplicado se basa en la tasa de transferencia de difusión del soluto, la permeabilidad ( $P = DxS$ ) se calculó asumiendo el modelo de difusión-solubilidad, utilizando la siguiente expresión:

$$k_{imo} = \frac{D_{io} S \varepsilon}{\tau_m l} = \frac{DS}{l} \quad (7)$$

Siendo  $K_{imo}$  el coeficiente de transferencia de materia relacionado con la transferencia de materia en el material de soporte, en este caso, a través de la membrana magnética soportada,  $D_{io}$  es el coeficiente de difusión efectivo del soluto  $i$  en el disolvente impregnado en los poros, el producto  $D \times S$  es la permeabilidad siendo  $D$  el coeficiente de difusión efectiva y  $S$  la solubilidad del soluto  $i$  en el disolvente impregnado en los poros,  $\varepsilon$  es la porosidad de la membrana,  $\tau_m$  es la tortuosidad de la membrana y  $l$  es el grosor de la membrana. Según los datos encontrados en la bibliografía [1], las membranas de PVDF usadas como soporte en este estudio tienen un 70% de porosidad. El valor de tortuosidad, de 2.41, fue obtenido usando la siguiente expresión [1]:

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta la teoría de resistencias en serie, y siendo la mayor resistencia a la transferencia de materia la realizada por la fase líquida de la membrana, el coeficiente global de transferencia de materia ( $K$ ) puede obtenerse considerando únicamente la resistencia de la fase líquida de la membrana hacia el transporte de soluto mediante la siguiente expresión:

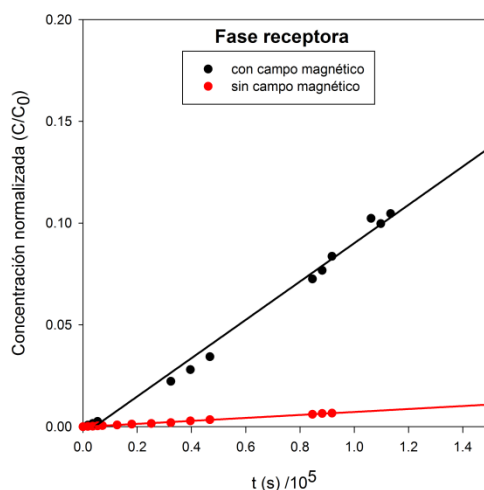
$$\frac{1}{K} \cong \frac{1}{k_{imo}} \quad (9)$$

Donde  $K$  (cm/s) es el coeficiente global de transferencia de materia de las ecuaciones de flujo.

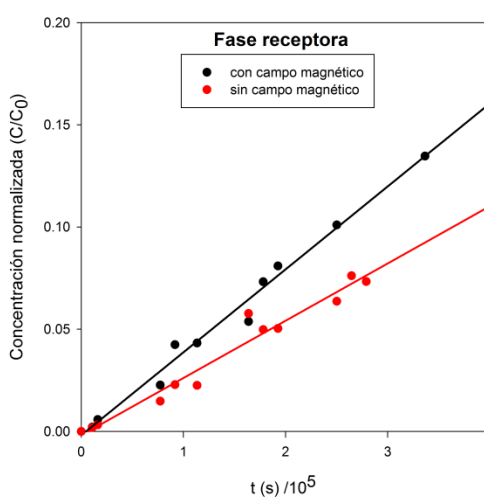
Del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 4, 5 y 6 se obtuvieron los valores de  $K$  para cada ensayo y se calcularon los respectivos valores de permeabilidad ( $P$ ).

En el caso del  $\alpha$ -pineno, el ruido asociado en la determinación de la concentración de soluto a partir de los datos de la fase alimentación impidió obtener el perfil de concentración en ese compartimento. Sin embargo, en el caso del ibuprofeno no se observó este efecto y se calculó y analizó el coeficiente  $K$  para ambas fases, alimentación y receptora.

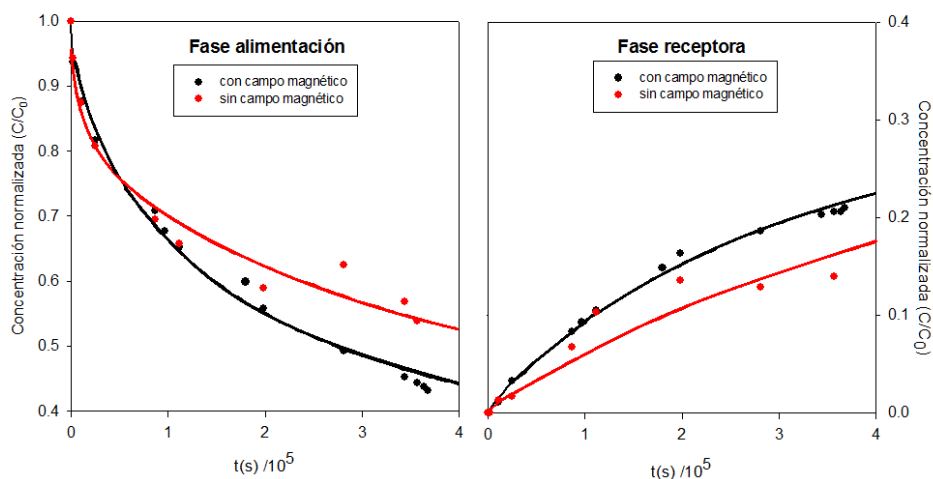
En las Figuras 10.2, 10.3 y 10.4 se muestran los ajustes obtenidos para los tres ensayos, representando las concentraciones de  $\alpha$ -pineno (Figuras 10.2 y 10.3) e ibuprofeno (Figura 10.4) frente al tiempo de operación en presencia y ausencia de campo magnético.



**Figura 10.2.** Ajuste de los perfiles de concentración normalizada de soluto a lo largo del tiempo en la fase receptora en el transporte de  $\alpha$ -pineno a través de la SMILM con  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$ .



**Figura 10.3.** Ajuste de los perfiles de concentración normalizada de soluto a lo largo del tiempo en la fase receptora en el transporte de  $\alpha$ -pineno a través de la SMILM con  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$ .



**Figura 10.4.** Ajuste de los perfiles de concentración normalizada de soluto a lo largo del tiempo en las fases alimentación y receptora en el transporte de ibuprofeno a través de la SMILM con  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ .

Como puede observarse, en presencia de campo magnético el transporte se ve favorecido tanto en el caso del  $\alpha$ -pineno como en el del ibuprofeno.

Los datos que se muestran en las Figuras 10.2, 10.3 y 10.4 se ajustaron a las ecuaciones 4 y 5 para estimar la variación en los valores del coeficiente global de transferencia de materia debido a la presencia de campo magnético. Para el transporte de ibuprofeno, este coeficiente se calculó teniendo en cuenta el término de la acumulación de soluto en la membrana. Sin embargo, ya que esto no es posible para  $\alpha$ -pineno, el cálculo del coeficiente se llevó a cabo mediante una estrategia diferente.

Se estimaron distintos valores de  $K$  considerando diferentes valores de los factores de acumulación:  $C_{equilibrio} = C_0/2$  (es decir, no hay acumulación),  $C_{equilibrio} = C_0/3$  y  $C_{equilibrio} = C_0/4$ . Para los tres supuestos los valores obtenidos se ajustaban a las gráficas mostradas en las Figuras 10.2 y 10.3. Por ello, se concluyó que el valor de  $K$  no varía con la concentración en el caso del  $\alpha$ -pineno. Los valores obtenidos de  $K$  y  $P$  para el  $\alpha$ -pineno se muestran en las Tablas 10.1 y 10.2.

**Tabla 10.1.** Valores de permeabilidad  $P$  y coeficiente global de transferencia de materia  $K$  obtenidos en los ensayos de transporte de  $\alpha$ -pineno a través de la SMILM con  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$ .

SMILMs	$K$ ( $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ )	$P$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$[C_4C_1Im^+][FeCl_4^-]$ (con campo magnético)	$1.49 \pm 0.06$	$0.56 \pm 0.06$
$[C_4C_1Im^+][FeCl_4^-]$ (sin campo magnético)	$0.99 \pm 0.05$	$0.37 \pm 0.05$

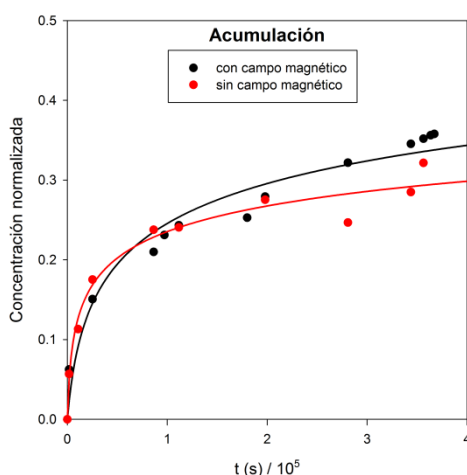


**Tabla 10.2.** Valores de permeabilidad P y coeficiente global de transferencia de materia K obtenidos en los ensayos de transporte de  $\alpha$ -pineno a través de la SMILM con  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ .

SMILMs	K ( $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ )	P ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}^+][\text{FeCl}_4^-]$ (con campo magnético)	$3.35 \pm 0.1$	$1.27 \pm 0.1$
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}^+][\text{FeCl}_4^-]$ (sin campo magnético)	$2.60 \pm 0.003$	$0.98 \pm 0.003$

La presencia del campo magnético dio lugar a un aumento del 34% de K y P en el transporte de  $\alpha$ -pineno en dodecano a través de la membrana basada en el líquido iónico magnético  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y del 22% en el transporte de  $\alpha$ -pineno en hexano a través de la membrana basada en el líquido iónico magnético  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ .

Por otro lado, en la Figura 10.4 se observa que el campo magnético también mejoró el transporte del ibuprofeno a través de la membrana soportada basada en el líquido iónico magnético  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ . En este caso, se consideró el término acumulación para el cálculo de los parámetros K y P. La acumulación de ibuprofeno en la membrana durante el ensayo de transporte se muestra en la Figura 10.5, donde puede observarse que la acumulación es mayor en presencia de campo magnético.



**Figura 10.5.** Perfiles de concentración normalizada de ibuprofeno acumulado en la membrana formada por el MIL  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$  a lo largo del tiempo de ensayo.

Los valores del coeficiente global de transferencia de materia K y de la permeabilidad P obtenidos considerando el término acumulación en el cálculo se muestran en la Tabla 10.3.

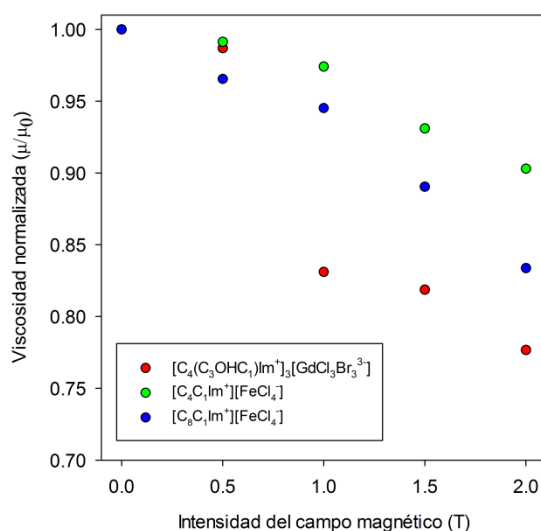
**Tabla 10.3.** Valores de permeabilidad P y coeficiente global de transferencia de materia K obtenidos en los ensayos de transporte de ibuprofeno a través de la SMILM con  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ .

SMILMs	K ( $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ )	P ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ (con campo magnético)	$4.30 \pm 0.04$	$1.62 \pm 0.04$
$[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ (sin campo magnético)	$2.70 \pm 0.2$	$1.02 \pm 0.2$

La presencia de campo magnético en el transporte de ibuprofeno da lugar a un aumento del 37% del valor de K respecto al ensayo en ausencia de campo magnético. Así, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en todos los ensayos de transporte realizados, tanto de  $\alpha$ -pineno como de ibuprofeno, podemos concluir que la presencia de campo magnético favorece el transporte a través de las membranas soportadas basadas en líquidos iónicos magnéticos. Como se publicó anteriormente [19], para un líquido iónico puro  $[\text{Aliquat}][\text{FeCl}_4]$  la difusión del propio MIL aumenta cuando se expone a un campo magnético, al igual que disminuyó su viscosidad en presencia del campo magnético. Por tanto cabe esperar que el aumento de la permeabilidad del soluto a través de las SMILMs esté asociado a la disminución de la viscosidad del líquido iónico magnético en presencia de campo magnético. Esta relación entre la difusión y la viscosidad de los MILs se analizó en el siguiente apartado.

### 10.3.3. Estudios de viscosidad de líquidos iónicos magnéticos en presencia de campos magnéticos

La Figura 10.6 muestra los perfiles de viscosidad normalizada de los MILs frente a las diferentes intensidades de campo magnético a las que se obtuvieron, y la Tabla 10.4 resume los resultados obtenidos mostrando los valores absolutos de viscosidad para intensidades de campo magnético 0, 1.2 (la aplicada durante los ensayos de transporte) y 2.0 (la máxima intensidad aplicable por el equipo) junto con los porcentajes de reducción de la viscosidad a dichas intensidades.



**Figura 10.6.** Viscosidad normalizada de los líquidos iónicos  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ ,  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$  y  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$  puros en presencia y ausencia de campo magnético.

**Tabla 10.4.** Valores de viscosidad absoluta y porcentaje de reducción de la viscosidad bajo la influencia del campo magnético.

MIL	$\eta$ (Pa·s)			% reducción de viscosidad	
	(0 Tesla)	(1.2 Tesla)	(2.0 Tesla)	(1.2 Tesla)	(2.0 Tesla)
$[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$	40.12	40.82	38.15	17	22
$[C_4C_1Im][FeCl_4]$	0.0317	0.0304	0.0286	4.1	10
$[C_8C_1Im][FeCl_4]$	0.2931	0.2711	0.2444	8.1	17

Como puede observarse, la viscosidad de los MILs disminuye conforme aumenta la intensidad del campo magnético, al igual que sucedía en trabajos anteriores [18, 19]. En la Tabla 10.4 puede observarse cómo el porcentaje de reducción de la viscosidad es mayor en el caso del  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$  a las dos intensidades de campo establecidas para el cálculo, comparado con los otros dos líquidos iónicos,  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$  y  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$ , lo que puede estar relacionado con la mayor susceptibilidad magnética del Gd.

La viscosidad y la difusión normalmente están relacionadas por la ecuación de Stokes-Einstein. En el caso de los líquidos iónicos, puede aplicarse la correlación Wilke-Chang [19] que muestra una relación inversa entre el coeficiente de difusión,  $D$ , y la viscosidad,  $\eta$ :

$$D = C \frac{T(\alpha^{0.5})}{\eta} \quad (10)$$

Siendo  $D$  el coeficiente de difusión ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ),  $C$  una constante,  $T$  la temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ),  $\alpha$  el grado de asociación y  $\eta$  la viscosidad ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).

La relación inversa concuerda con los resultados experimentales mostrados (Tabla 10.4) por lo que se puede concluir que la reducción de la viscosidad de los MILs inducida mediante el campo magnético contribuye al aumento de la difusión del soluto en presencia de dicho campo. Sin embargo, comparando los porcentajes de reducción de la viscosidad de estos líquidos iónicos en presencia de un campo magnético de 1.2 T (17% para  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ , 4.1% para  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y 8.1% para  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ ) con las diferencias observadas en el transporte por difusión (37% para  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ , 34% para  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y 22% para  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ ), se puede deducir que el transporte de solutos no es sólo debido a los cambios en la viscosidad. De hecho, el aumento de la difusión en presencia de un campo magnético puede ser el resultado de la combinación de la disminución de la viscosidad y de la solubilidad del líquido iónico magnético bajo la influencia del campo magnético, probablemente inducida por la reorganización de la estructura iónica del líquido iónico favoreciendo el transporte del soluto.

Para estudiar la contribución de la solubilidad en el transporte de soluto a través de las membranas, se estimó el valor del coeficiente de difusión  $D$  mediante las correlaciones Wilke-Chang y Scheibel, que se utilizan comúnmente para estimar la viscosidad de los líquidos iónicos [25], comparando ambos resultados para estudiar la validez de ambas ecuaciones. Los valores obtenidos del coeficiente de difusión  $D$  y de la solubilidad  $S$  se muestran en la Tabla 10.5.

**Tabla 10.5.** Valores del coeficiente de difusión  $D$  y de solubilidad  $S$  de los MILs bajo la influencia del campo magnético.

SMILMs	$D_{\text{estimada (Wilke-Chang)}}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_{\text{estimada (Scheibel)}}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$S$
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ (con campo magnético)	2.46	1.83	0.022
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ (sin campo magnético)	2.39	1.78	0.016
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ (con campo magnético)	0.29	0.23	0.43
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ (sin campo magnético)	0.28	0.22	0.35
$[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}][\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ (con campo magnético)	0.0022	0.0016	74.7
$[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}][\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ (sin campo magnético)	0.0018	0.0013	56.1

Las diferencias observadas en los valores de  $D$  con y sin campo magnético se deben a las diferencias de viscosidad, de acuerdo con las bases de las dos ecuaciones utilizadas. En cuanto a la solubilidad, los tres líquidos iónicos magnéticos mostraron un aumento en su valor bajo la influencia del campo magnético, en este caso 1.2 T. La solubilidad aumentó un 24.4% en el  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ , un 31.2% en el  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y un 17.8% en el  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ . Puede concluirse que el transporte global de soluto, tanto para  $\alpha$ -pineno como para ibuprofeno, en presencia de campo magnético se ve mejorado en mayor medida por la variación que produce de la solubilidad del MIL que por la variación de la viscosidad de los líquidos iónicos.

#### 10.4. Conclusiones

Se han empleado nuevos líquidos iónicos magnéticos,  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ , en membranas soportadas para la separación de solutos orgánicos. El estudio de los procesos de difusión de los mismos en medio orgánico mostró que la respuesta magnética de los MILs, tiene un impacto significativo en la difusión de  $\alpha$ -pineno e ibuprofeno bajo campos magnéticos. El sistema orgánico seleccionado se basó en la estabilidad de los MILs en la membrana soportada, la cual está relacionada con la hidrofobicidad y solubilidad de las especies: disolvente, soluto y líquido iónico. Este trabajo puso de relieve la mejora de la permeación del soluto orgánico en presencia de un estímulo magnético externo con el gran aumento de la permeabilidad de la membrana. Este aumento está relacionado con la dependencia magnética del coeficiente de difusión y la solubilidad de los MILs. El aumento de la difusión se explica no sólo con la disminución de la viscosidad de los líquidos iónicos magnéticos en presencia de un campo magnético sino también con el aumento de la solubilidad de los solutos en los MILs en estas condiciones. En conclusión, la variación de las propiedades de los MILs en presencia de un campo magnético se traduce en una ventaja en el transporte de especies moleculares a través de las SMILMs. Además, las membranas líquidas soportadas obtenidas demostraron ser estables en medios orgánicos.

## 10.5. Bibliografía

- [1] R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. M. Reis, J. G. Crespo, 'Supported liquid membranes using ionic liquid: study of stability and transport mechanisms', *J. Membr. Sci.* 242 (2004) 197-209
- [2] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan, Long-Term, 'Continuous mixed-gas dry fed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 41-48
- [3] L. Ferguson, P. Scovazzo, 'Solubility, diffusivity, and permeability of gases in phosphonium-based room temperature ionic liquids: data and correlations', *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1369-1374
- [4] O. Loiacano, E. Drioli, R. Molinari, 'Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 28 (1986) 123-138
- [5] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, P. G. Rickert, K. M. Hodgson, 'Application of supported liquid membranes for removal of uranium from groundwater', *Sep. Sci. Technol.* 25 (1990) 1571-1586
- [6] J. J. Pellegrino, R. D. Noble, 'Enhanced transport and liquid membranes in bioseparation', *Trends Biotechnol.* 8 (1990) 216-224
- [7] A. J. B. Kemperman, H. H. M. Rolevink, D. Bargeman, Th. van den Boomgaard, H. Strathmann, 'Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers', *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 43-55
- [8] P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P. G. Rickert, 'Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long term stability of the membranes', *J. Membr. Sci.* 31 (1987) 117-145
- [9] Y. Hu, Ch. Xu, 'Effect of the structures of ionic liquids on their physical-chemical properties and the phase behavior of mixtures involving ionic liquids', *Chem. Rev.* (2006)
- [10] M. D. Ngugen, L. V. Ngugen, E. H. Jeon, J. H. Kim, M. Cheong, H. S. Kim, J. S. Li, 'Fe-containing ionic liquids as catalysts for the dimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene', *J. Catal.* 258 (2008) 5-13
- [11] H. Wang, R. Y. Yan, Z. X. Li, X. P. Zhang, S. J. Zhang, 'Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate)', *Catal. Commun.* 11 (2010) 763-767
- [12] A. Branco, L. C. Branco, F. Pina, 'Electrochromic and magnetic ionic liquids', *Chem. Commun.* 47 (2011) 2300-2302

- [13] S. Lee, S. Ha, H. Jin, C. You, Y. Koo, 'Magnetic behavior of mixture of magnetic ionic liquid Bmim[FeCl<sub>4</sub>] and water', *J. Applied. Physics* 101 (2007) 09J102 - 09J102-3
- [14] I. de Pedro, D. P. Rojas, J. A. Blanco, J. R. Fernández, 'Antiferromagnetic ordering in magnetic ionic liquid Emim[FeCl<sub>4</sub>]', *J. Magn. Mater.* 323 (2011) 1254-1257
- [15] I. de Pedro, D. P. Rojas, J. Albo, P. Luis, A. Irabien, J. A. Blanco, J. R. Fernandez, 'Long-range magnetic ordering in magnetic ionic liquid: Emim[FeCl<sub>4</sub>]', *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 296006
- [16] S. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, 'A new class of magnetic fluids: bmim[FeCl<sub>4</sub>] and nbmim[FeCl<sub>4</sub>] ionic liquids', *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 12
- [17] Y. Jiang, C. Gou, H. Liu., 'Magnetically rotational reactor for absorbing benzene emissions by ionic liquids', *China Particuology* 5 (2006) 130-133
- [18] E. Santos, J. Albo, C. I. Daniel, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, A. Irabien, 'Permeability modulation of Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs) by an external magnetic field', *J. Membr. Sci.* 430 (2012) 56-61
- [19] C. I. Daniel, F. Vaca Chávez, G. Feio, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, P. J. Sebastião, '<sup>1</sup>H-NMR relaxometry, viscometry, and PFG NMR studies of magnetic and non-magnetic ionic liquids', *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 11877-11884
- [20] M. Okuno, H. Hamaguchi, 'Magnetic manipulation of materials in a magnetic ionic liquid', *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 132506
- [21] N. Deng, M. Lin, L. Zhao, C. Liu, S. de Rooy, I. M. Warner, 'Highly efficient extraction of phenolic compounds by use of magnetic room temperature ionic liquids for environmental remediation', *J. Hazard.Mater.* 192 (2011) 1350-1357
- [22] M. Lísal, Z. Chval, J. Storch, P. Izák, 'Towards molecular dynamics simulations of chiral room-temperature ionic liquids', *J. Mol. Liq.* 189 (2014) 85-94
- [23] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott., J. S. Wilkes, P. Williams, 'Structure and magnetic behaviour of transition metal based ionic liquids', *Chem. Commun.* 4 (2008) 447-449
- [24] J. Albo, E. Santos, L. A. Neves, S. P. Simeonov, C. A. M. Afonso, J. G. Crespo, A. Irabien, 'Separation performance study of CO<sub>2</sub> through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs)', *Sep. Pur. Technol.* 97 (2012) 26-33
- [25] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, 'Diffusivities of gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations obtained using a lag-time technique', *Ind. Eng. Chem. Res* 44 (2005) 4815-4823







# Capítulo 11.

**Anexos**



**ANEXO I. LISTADO DE ABREVIATURAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS**

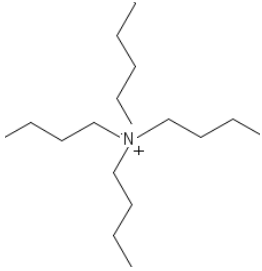
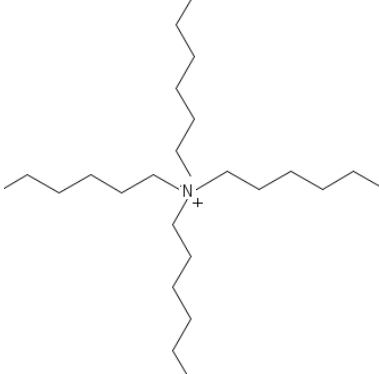
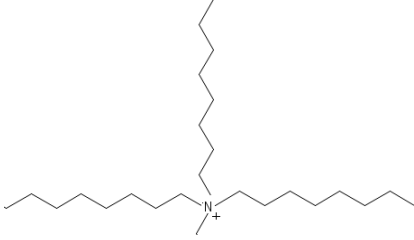
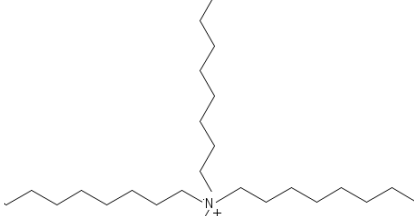
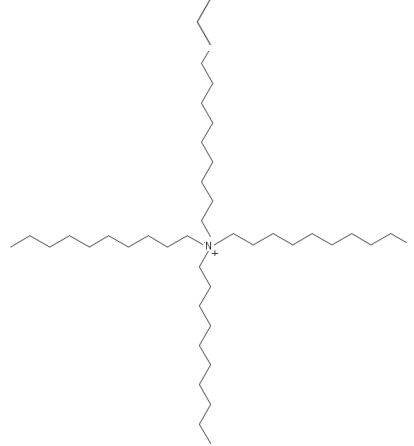
ABREVIATURA	LÍQUIDO IÓNICO
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][I]	Yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Br]	Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][N(CN) <sub>2</sub> ]	Dicianoamida de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> ]	Octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][FeCl <sub>4</sub> ]	Tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][Ntf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> Im][Br]	Bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio
[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-heptil-3-metilimidazolio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	Cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][Br]	Bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][FeCl <sub>4</sub> ]	Tetracloroferrato de 1-octil-3-metilimidazolio
[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-nonil-3-metilimidazolio
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-decil-3-metilimidazolio
[C <sub>2</sub> OCOC <sub>1</sub> Im][Br]	Bromuro de 3-metil-1-(etoxicarbonil)imidazolio
[C <sub>2</sub> OCOC <sub>1</sub> Im][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 3-metil-1-(etoxicarbonil)imidazolio
[C <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> OHC <sub>1</sub> )Im] <sub>3</sub> [GdCl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> ]	Tribromuro de triclorogadolinio de tri((R)-1-butil-3-(3-hidroxi-2-metilpropil)imidazolio)
[C <sub>6</sub> Py][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de n-hexilpiridinio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Py][Cl]	Cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio
[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> NC <sub>2</sub> Py][Br]	Bromuro de 4-(dimetilamino)-1-etilpiridinio
[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> NC <sub>4</sub> Py][Cl]	Cloruro de 4-(dimetilamino)-1-butilpiridinio
[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> NC <sub>6</sub> Py][Cl]	Cloruro de 4-(dimetilamino)-1-hexilpiridinio
[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> NC <sub>8</sub> Py][Br]	Bromuro de 4-(dimetilamino)-1-octilpiridinio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> NPy][Br]	Bromuro de 1-n-butil-1,4-dimetilaminopiridinio
[(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>3</sub> )NPyOH][Ace]	Acesulfamato de 1-isopropoximetil-3-hidroxipiridinio
[(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>3</sub> )NPyOH][sacch]	Sacarinato de 1-isopropoximetil-3-hidroxipiridinio
[(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>3</sub> )NPyOH][Cl]	Cloruro de 1-isopropoximetil-3-hidroxipiridinio
[(C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OCH <sub>3</sub> )NPyOH][Ace]	Acesulfamato de 1-undeciloximetil-3-hidroxipiridinio
[(C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OCH <sub>3</sub> )NPyOH][sacch]	Sacarinato de 1-undeciloximetil-3-hidroxipiridinio
[(C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OCH <sub>3</sub> )NPyOH][Cl]	Cloruro de 1-undeciloximetil-3-hidroxipiridinio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][Br]	Bromuro de n,n-butilmetilpirrolidinio

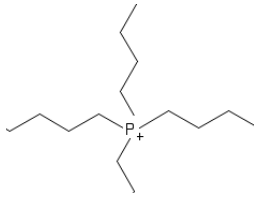
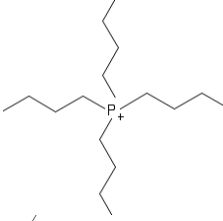
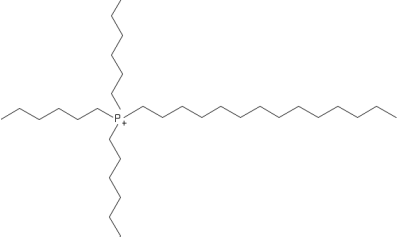
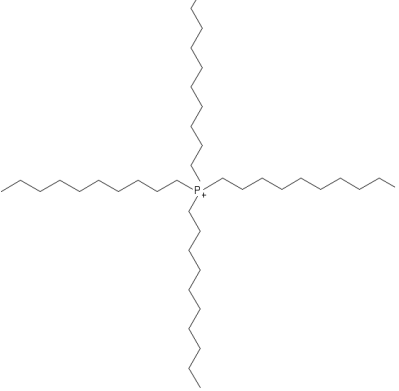
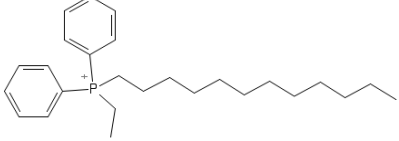
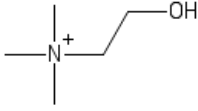
ABREVIATURA	LÍQUIDO IÓNICO
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de n,n-butilmetilpirrolidinio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][N(CN) <sub>2</sub> ]	Dicianoamida de n,n-butilmetilpirrolidinio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][FAP]	Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de n,n-butilmetilpirrolidinio
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][Br]	Bromuro de n,n-hexilmetilpirrolidinio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Pyrr][Br]	Bromuro de n,n-octilmetilpirrolidinio
[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N][Br]	Bromuro de tetrametilamonio
[C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N][Br]	Bromuro de tetraetilamonio
[C <sub>6</sub> C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N][Br]	Bromuro de hexiltriethylamonio
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N][Br]	Bromuro de tetrabutilamonio
[C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> N][BSB]	Bis(salicilato[2-])borato de tetrahexilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][Cl] o ALIQUAT 336	Cloruro de metiltriocetilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N]	Bis(nonafluorobutylsulfonyl)imida de metiltriocetilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][Sal]	Salicilato de metiltriocetilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N][BSB]	Bis(salicilato[2-])borato de metiltriocetilamonio
[Aliquat][FeCl <sub>4</sub> ]	Tetracloroferrato de metiltriocetilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> N][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de tetraocetilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> N][BSB]	Bis(salicilato[2-])borato de tetraocetilamonio
[C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> N][DBS]	Dodecilbencenosulfonato de tetraocetilamonio
[C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> N][B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	Trietilamonio-closo-dodecaborato de tetradecilamonio
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> P][C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	Dietilfosfato de tributiletilfosfonio
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> P][Br]	Bromuro de tetrabutilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Cl]	Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][Br]	Bromuro de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> PO <sub>2</sub> ]	Bis(trimetilpentil)fosfinato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][sacch]	Sacarinato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][FAP]	Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> ]	Dodecilsulfato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P][FeCl <sub>4</sub> ]	Tetracloroferrato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	Tetraclorocobaltato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P] <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	Tetracloromanganato de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>14</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> P] <sub>3</sub> [GdCl <sub>6</sub> ]	Hexaclorogadolinio de trihexiltetradecilfosfonio
[C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> P][Au(CN) <sub>2</sub> ]	Dicianoaurato de tetradecilfosfonio
[C <sub>12</sub> Phe <sub>2</sub> C <sub>2</sub> P][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de dodeciletildifenilfosfonio
[Chol][NTf <sub>2</sub> ]	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de colina
[Chol][Cl]	Cloruro de colina

**ANEXO II. CATIONES Y ANIONES CONSTITUYENTES DE LÍQUIDOS IÓNICOS****CATIONES**

NOMENCLATURA	ABREVIATURA	ESTRUCTURA
1-etil-3-metilimidazolio	[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-butil-3-metilimidazolio	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-butil-2,3-dimetilimidazolio	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-hexil-3-metilimidazolio	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-heptil-3-metilimidazolio	[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-octil-3-metilimidazolio	[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-nonil-3-metilimidazolio	[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
1-decil-3-metilimidazolio	[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
3-metil-1-(etoxicarbonil)imidazolio	[C <sub>2</sub> OCOC <sub>1</sub> Im] <sup>+</sup>	
Tri((R)-1-butil-3-(3-hidroxi-2-metil propil)imidazolio)	[C <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> OHC <sub>1</sub> )Im] <sup>+</sup>	
N-hexilpiridinio	[C <sub>6</sub> Py] <sup>+</sup>	
1-butil-4-metilpiridinio	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Py] <sup>+</sup>	




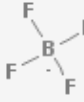

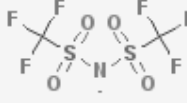
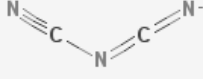
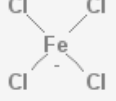
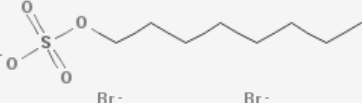
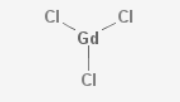
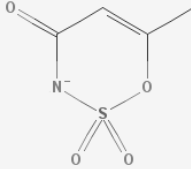
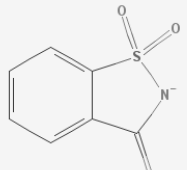

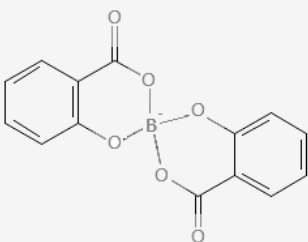
NOMENCLATURA	ABREVIATURA	ESTRUCTURA
4-(dimetilamino)-1-etilpiridinio	$[C_1C_1NC_2Py]^+$	
4-(dimetilamino)-1-butilpiridinio	$[C_1C_1NC_4Py]^+$	
4-(dimetilamino)-1-hexilpiridinio	$[C_1C_1NC_6Py]^+$	
4-(dimetilamino)-1-octilpiridinio	$[C_1C_1NC_8Py]^+$	
1-isopropoximetil-3-hidroxipiridinio	$[(C_3H_7OCH_3)NPyOH]^+$	
1-undeciloximetil-3-hidroxipiridinio	$[(C_{11}H_{23}OCH_3)NPyOH]^+$	
N,N-butilmetilpirrolidinio	$[C_4C_1Pyrr]^+$	
N,N-hexilmetilpirrolidinio	$[C_6C_1Pyrr]^+$	
N,N-octilmetilpirrolidinio	$[C_8C_1Pyrr]^+$	
Tetrametilamonio	$[C_1C_1C_1C_1N]^+$	
Tetraetilamonio	$[C_2C_2C_2C_2N]^+$	
Hexiltrietilamonio	$[C_6C_2C_2C_2N]^+$	

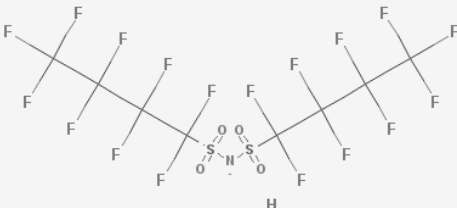
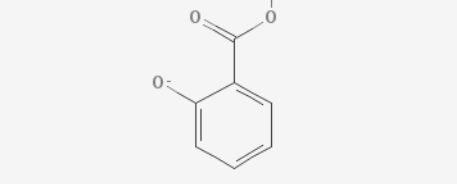
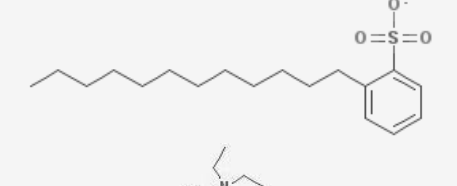
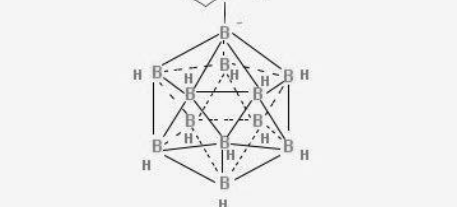
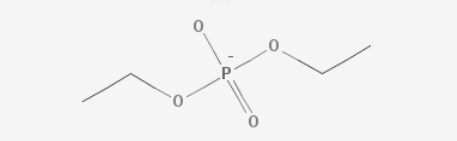
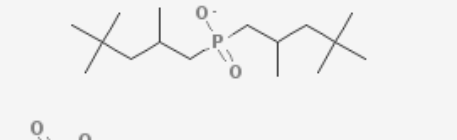

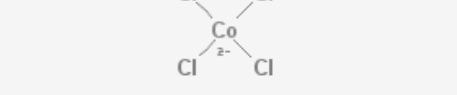
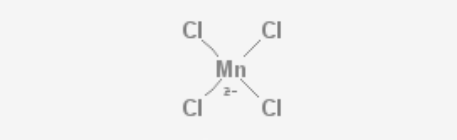
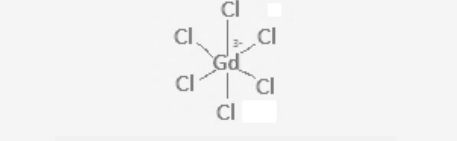
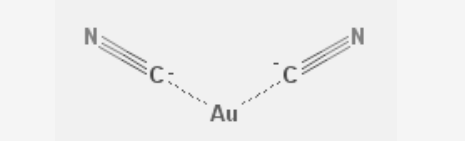
NOMENCLATURA	ABREVIATURA	ESTRUCTURA
Tetrabutilamonio	$[\text{C}_4\text{C}_4\text{C}_4\text{C}_4\text{N}]^+$	
Tetrahexilamonio	$[\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{N}]^+$	
Metiltriocetilamonio	$[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}]^+$	
Tetraocetilamonio	$[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{N}]^+$	
Tetradecilamonio	$[\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{N}]^+$	

NOMENCLATURA	ABREVIATURA	ESTRUCTURA
Tributiletilfosfonio	$[\text{C}_4\text{C}_4\text{C}_4\text{C}_2\text{P}]^+$	
Tetrabutilfosfonio	$[\text{C}_4\text{C}_4\text{C}_4\text{C}_4\text{P}]^+$	
Trihexiltetradecilfosfonio	$[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}]^+$	
Tetradecilfosfonio	$[\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{P}]^+$	
Dodeciletildifenilfosfonio	$[\text{C}_{12}\text{Phe}_2\text{C}_2\text{P}]^+$	
Colina	$[\text{Chol}]^+$	



## ANIONES

NOMENCLATURA	ABREVIATURA	ESTRUCTURA
Cloruro	Cl <sup>-</sup>	
Bromuro	Br <sup>-</sup>	
Yoduro	I <sup>-</sup>	
Tetrafluoroborato	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Hexafluorofosfato	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	
Bis(trifluorometilsulfonil)imida	NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Dicianoamida	N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Tetracloroferrato	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Octilsulfato	C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Tribromuro de triclorgadulinio	GdCl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	
Acesulfamato	Ace <sup>-</sup>	
Sacarinato	sacch <sup>-</sup>	
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato	FAP <sup>-</sup>	
Bis(salicilato[2-])borato	BSB <sup>-</sup>	

NOMENCLATURA	ABREVIATURA	ESTRUCTURA
Bis(nonafluorobutilsulfonil)imida	$C_4C_4N^-$	
Salicitato	Sal <sup>-</sup>	
Dodecibencenosulfonato	DBS <sup>-</sup>	
Trietilamonio-closo-dodecaborato	$B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3^-$	
Diethylfosfato	$C_2C_2PO_4^-$	
Bis(trimetilpentil)fosfinato	$C_8C_8PO_2^-$	
Dodecilsulfato	$C_{12}SO_4^-$	
Tetraclorocobaltato	$CoCl_4^{2-}$	
Tetracloromanganato	$MnCl_4^{2-}$	
Hexaclorogadulinio	$GdCl_6^{3-}$	
Dicianoaurato	$Au(CN)_2^-$	



# Capítulo 12.

## Resumen y Conclusiones





Los primeros líquidos iónicos (Ionic Liquids, ILs) fueron sintetizados con fines electroquímicos, para ser utilizados como electrolitos libres de agua a baja temperatura [1]. Comparados con los electrolitos habitualmente usados, los líquidos iónicos poseen potenciales electroquímicos y conductividades iónicas similares, pero son más seguros y menos tóxicos e inflamables.

El uso de los líquidos iónicos como componentes de membranas poliméricas de distintas morfologías y configuraciones ha alcanzado una posición privilegiada en la ciencia y tecnología de membranas, llegando a ser uno de los tópicos más importantes de investigación hoy en día [2]. Esto se debe a las numerosas ventajas que se pueden obtener al mezclar soportes poliméricos relativamente inertes con estos nuevos disolventes que reemplazan a los disolventes orgánicos convencionales. Además, las bien conocidas propiedades de los líquidos iónicos relativas a su presión de vapor casi nula, buena estabilidad química y térmica, y fabricación a medida, los hace ampliamente aplicables a un gran número de procesos de extracción y separación, que se pueden llevar a cabo usando membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos, las cuales han demostrado ser muy útiles para ciertos procesos de separación selectiva [3-10].

Hay una relación fundamental entre la separación de iones mediante membranas y la respuesta potenciométrica de los electrodos selectivos de iones basados en estas membranas hacia los correspondientes iones: cuanto más selectivo sea el proceso de intercambio iónico a través de la interfase muestra/membrana para un ion en particular, más selectiva será la respuesta potenciométrica del electrodo hacia ese ion. Estos electrodos selectivos de iones (Ion-Selective Electrodes, ISEs) son sensores electroquímicos, basados en películas finas o membranas selectivas como material sensible, que constituyen media célula electroquímica necesitando un electrodo de referencia (Reference Electrode, RE) para completar la célula. La diferencia de potencial entre los dos electrodos, el electrodo selectivo y el de referencia, inmersos en una disolución determinada, es linealmente dependiente del logaritmo de actividad de los iones en la disolución [11] dentro de un cierto intervalo.

La construcción de electrodos selectivos de iones partiendo de una matriz polimérica plastificada con un líquido iónico a temperatura ambiente (Room Temperature Ionic Liquid, RTIL) ha adquirido un interés creciente, ya que las características únicas de estos materiales y su capacidad plastificante simplifican la fabricación del electrodo, pueden reducir los problemas de estabilidad que presentan algunos plastificantes convencionales mejorando el tiempo de vida del sensor y proporcionar respuestas potenciométricas adecuadas a los

aniones de interés [12-16]. Hasta ahora se han publicado cerca de 25000 artículos sobre electrodos selectivos de iones, no sólo en Química Analítica sino también en otros campos como Química General, Ingeniería, Medicina, Farmacia, Bioquímica, Ciencias Alimentarias y Tecnología, entre otros. De ellos en torno a 100 artículos incluyen líquidos iónicos en la composición del electrodo, la mayoría de los cuales se han publicado en los últimos cinco años.

Por otro lado, en los últimos años se ha llevado a cabo la extracción de algunos iones metálicos usando líquidos iónicos que contienen agentes complejantes adecuados, tales como éteres corona [17], Cyanex 923 [18], ditizona [19] y otros ligandos orgánicos [20]. Cabe destacar que, en comparación con los disolventes orgánicos convencionales, se pueden encontrar diferencias significativas, tanto en la eficiencia de extracción como en los equilibrios químicos, cuando se emplean líquidos iónicos en tales sistemas bifásicos [21]. Es de suponer que la gran variedad tanto de soportes de membrana como de líquidos iónicos, permita el diseño de sistemas de membrana altamente selectivos para la separación de mezclas específicas de compuestos.

En este sentido, la tesis doctoral “Membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos: aplicaciones en electrodos selectivos de iones y procesos de separación” presentada por Aurora Martínez Rubio, está enfocada al desarrollo de una serie de membranas basadas en líquidos iónicos para estudiar su aplicación en potenciometría analítica y procesos de separación-extracción de especies químicas con alto valor añadido.

## **RESUMEN**

La presente tesis doctoral está estructurada en los siguientes capítulos:

En el **Capítulo 1** se realiza una introducción general de la tesis.

El **Capítulo 2** presenta los objetivos y estructura del trabajo.

El **Capítulo 3** contiene los antecedentes relativos a líquidos iónicos, tecnología de membranas y electrodos selectivos de iones, haciendo hincapié en el desarrollo y ventajas de

la aplicación de los líquidos iónicos como componentes de membranas en análisis potenciométrico y tecnologías de separación.

Este capítulo dio lugar a dos capítulos de libro:

- A. M. Rubio, F. Tomás-Alonso, J. Hernández Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. J. Hernández Fernández, 'Green aspects of ionic liquids', en A. Pérez de los Ríos y F. J. Hernández Fernández (Eds) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 82-94;
- J. A. Ortuño, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, 'Ion-selective electrodes based on ionic liquids' en A. Pérez de los Ríos y F. J. Hernández Fernández (eds) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 275-300

En el **Capítulo 4** se efectúa el estudio de la respuesta potenciométrica de un número de electrodos selectivos de iones basados en membranas poliméricas de inclusión construidas con policloruro de vinilo (PVC) y uno de los dos líquidos iónicos, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , o cloruro de trihexiltetradecilfosfonio  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , hacia los aniones cloruro, nitrato y tiocianato. Se ha prestado especial interés al estudio de la respuesta dinámica de los electrodos hacia todos los aniones estudiados. Las membranas plastificadas con el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , mostraron poca o ninguna respuesta hacia aniones inorgánicos comunes. Esto se debe a que la lipofilidad del anión constituyente del líquido iónico es superior a la de los aniones estudiados, lo que dificulta el intercambio aniónico. Sin embargo, esta falta de respuesta hace útiles dichas membranas para la construcción de electrodos de referencia debido precisamente a la estabilidad de su potencial en disoluciones de distinta composición. Por otro lado, la membrana plastificada con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  mostró una buena respuesta hacia los aniones inorgánicos ya mencionados en el intervalo de concentración  $10^{-6} - 10^{-1}$  M, debido a la presencia de un anión fácilmente intercambiable como el cloruro. Estos excelentes resultados indujeron a ampliar el estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo hacia un importante anión de la industria farmacéutica, el anión ibuprofeno ([2-(4-isobutilfenil)propionato]), para el cual se efectuaron también estudios de reproducibilidad de la respuesta dinámica y gráficas de calibrado. El electrodo mostró una excelente respuesta hacia dicho anión, con una buena repetitividad y reproducibilidad entre días.

Adicionalmente se efectuó la caracterización microscópica de las membranas integrantes de los electrodos selectivos de iones mediante Microscopía Electrónica de Barrido combinada

con el análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray, SEM-EDX). Esta técnica ha demostrado ser una valiosa herramienta para la determinación de la composición química de las membranas y la distribución de los líquidos iónicos contenidos en ellas. Esto se debe a que la utilización del análisis EDX en la caracterización de las membranas poliméricas de inclusión representa un gran avance en la comprensión de los procesos de intercambio iónico que tienen lugar en la interfase entre la membrana y la disolución de la muestra. Los espectros EDX obtenidos con las membranas formadas por  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  evidenciaron la ausencia del líquido iónico inicialmente contenido en la membrana tras la exposición a las disoluciones de la muestra. Sin embargo, el líquido iónico  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  sí permaneció en la membrana, debido a que presenta un carácter lipofílico superior al  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , el cual previene su lixiviación. Además, el análisis EDX permitió corroborar los procesos de intercambio aniónico entre el anión inicialmente presente en la membrana ( $\text{Cl}^-$ ) y el anión ibuprofeno presente en la disolución de la muestra.

Los resultados obtenidos en este capítulo dieron lugar a la publicación:

- F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, R. Álvarez, J. A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969.

El **Capítulo 5** recoge el estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo formado por la membrana con 20% p/p  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  y 80% p/p PVC hacia los aniones yoduro y triyoduro. El electrodo mostró una gran respuesta de potencial hacia ambos aniones, siendo mucho mayor para el anión triyoduro. El acondicionamiento de la membrana en triyoduro mejoró considerablemente la reproducibilidad en la respuesta del electrodo a ambos aniones. Los espectros EDX mostraron que durante el proceso tuvo lugar una penetración de yodo en la membrana. Estudios adicionales de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) permitirían determinar la especie química y dilucidar así el mecanismo de penetración en la membrana.

Debido a la excelente respuesta del electrodo hacia triyoduro, el electrodo se utilizó para la determinación yodimétrica de ácido ascórbico. El método se aplicó con excelentes resultados a la determinación de ácido ascórbico en fármacos y zumos. Dichos resultados se compararon con los obtenidos utilizando un método de referencia, no encontrando diferencias estadísticamente significativas respecto a la precisión y exactitud entre ambos métodos.



El **Capítulo 6** se basa en el estudio de la respuesta potenciométrica del electrodo construido con la membrana con 20% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y 80% en peso de PVC hacia aniones clorocomplejos de Au(III) y Cd(II). Se han seleccionado estos iones en base a su interés minero-metalúrgico y al carácter tóxico del cadmio, muy a tener en cuenta debido a su amplia presencia en vertidos industriales. Además, ambos iones presentan tendencia a formar aniones clorocomplejos que pueden ser detectados por el electrodo.

En primer lugar se realizó un estudio teórico de la distribución de las diferentes especies en las que pueden encontrarse presentes estos iones metálicos en función de la concentración del ligando cloruro. Este estudio permitió seleccionar la concentración de cloruro adecuada para obtener la mayor proporción posible de los aniones tetracloroaurato(III) ( $AuCl_4^-$ ) y triclorocadmiato(II) ( $CdCl_3^-$ ), debido a que los aniones de carga unidad son los que proporcionan mayor respuesta potenciométrica.

En segundo lugar, se realizó un estudio experimental de la respuesta potenciométrica hacia el anión cloruro en forma de ácido clorhídrico y sus sales sódica y potásica. La finalidad fue conocer su efecto competitivo sobre la determinación analítica de los clorocomplejos metálicos, y comprobar la respuesta del electrodo hacia dichos clorocomplejos metálicos.

Por último se estudió la respuesta potenciométrica del electrodo mencionado hacia disoluciones de Au(III) y Cd(II) en medio cloruro. Se obtuvo una pequeña respuesta de potencial a partir de concentraciones bajas, del orden de  $10^{-5}$  M, con una pendiente muy sub-Nernstiana debida a la interferencia de la alta concentración de cloruro presente. Estos resultados contrastan con los publicados para electrodos selectivos de clorocomplejos de Au(III) y Cd(II) basados en intercambiadores de aniones y plastificantes convencionales. Esto, junto con la buena respuesta potenciométrica obtenida para cloruro, indica una compresión en la serie de Hofmeister, materializada en una aproximación entre la respuesta de los iones del comienzo y final de la serie.

Para la aplicación de la respuesta potenciométrica de la membrana estudiada al desarrollo y explotación de electrodos selectivos para la determinación de oro y cadmio, sería conveniente efectuar estudios experimentales adicionales desarrollando membranas poliméricas integradas por líquidos iónicos y plastificantes convencionales.

En el **Capítulo 7**, se efectuaron estudios con membranas formadas por PVC y el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  en un 20, 50 y 70% p/p. Se llevó a cabo la caracterización SEM-EDX de

las tres membranas donde se observó que la altura relativa de los picos del elemento traza, en este caso el P, correspondía con la proporción del líquido iónico en la membrana, lo que sugiere una buena homogeneidad en las membranas frescas. La membrana con 70% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] presentó una extrema fragilidad, mientras que las membranas con 20% y 50% p/p presentaron buenas propiedades mecánicas y facilidad de manejo. Por esta razón, se decidió utilizar la nueva membrana con 50% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] para ampliar el estudio de la respuesta potenciométrica hacia diversos aniones inorgánicos (bicarbonato y sulfato, además de cloruro y nitrato) y orgánicos (citrato, tartrato y acetato) de interés.

El electrodo con 50% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] proporcionó una mayor respuesta de potencial hacia los aniones inorgánicos cloruro y nitrato que el electrodo con un 20% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] utilizado previamente. El nuevo electrodo se aplicó satisfactoriamente a la determinación de cloruro en suero comercial. Además, los buenos resultados obtenidos en la respuesta potenciométrica del electrodo hacia aniones de interés farmacéutico y químico, como el citrato y tartrato, posibilitarían la utilización del mismo para posteriores aplicaciones en la detección de aniones de interés.

En el **Capítulo 8** se amplía el estudio de la respuesta del electrodo construido con la membrana 50% p/p [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] hacia polianiones de interés, tales como la enoxaparina y el alginato, incluyendo el estudio de la interacción de este último con Pb<sup>2+</sup>. Se obtuvo respuesta hacia heparina en un amplio rango de concentración (0.3-316 U/mL), que abarca el intervalo de valores detectados habitualmente en protocolos clínicos (2-8 U/mL). Además de en agua, se efectuaron calibraciones en reguladora fosfatada, suero fisiológico y suero de cerdo. En estos casos fue necesaria la dilución previa de los medios para obtener una respuesta potenciométrica apropiada hacia heparina.

Por otro lado, el electrodo respondió también al anión alginato y se pudo observar cómo la adición de acetato de plomo(II) a una disolución de alginato provocó un aumento de potencial debido a la formación del polímero cruzado de alginato.

Por todo lo dicho, el electrodo desarrollado puede tener importantes aplicaciones en análisis clínico y de alimentos, en la monitorización de procesos de bioremediación a través del estudio de las interacciones entre iones metálicos y alginato.

El objetivo del **Capítulo 9** fue optimizar la composición de membranas poliméricas de inclusión formadas por métodos de casting como las utilizadas en los electrodos selectivos de iones analizados en capítulos previos, y preparadas con diferentes líquidos iónicos. Se estudió su estabilidad en agua con la finalidad de utilizarlas en procesos de separación-extracción de iones metálicos, sustituyendo a las membranas líquidas soportadas usadas habitualmente en este campo. Las membranas estudiadas fueron preparadas con los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][NTf_2]$ , hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][PF_6]$ , tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][BF_4]$ , bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][NTf_2]$ , hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , cloruro de trihexiltetradecilfosfonio  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  y cloruro de metiltriocilamonio  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ . En todos los casos la proporción de líquido iónico retenida en la membrana después del último ciclo de ensayo de estabilidad en agua aumentó al disminuir la proporción inicial del mismo en la membrana. En vista de estos resultados, la estabilidad de estas membranas puede explicarse, no solo por la solubilidad en agua de los líquidos iónicos ensayados, sino también por las interacciones específicas entre los líquidos iónicos y el polímero utilizados, en este caso PVC.

Las membranas mencionadas, fueron sometidas a análisis SEM-EDX antes y después de los ensayos de estabilidad en agua. Estos estudios de caracterización permitieron corroborar la pérdida del líquido iónico en la membrana que se ha producido en los estudios de estabilidad y, además, identificar las posibles modificaciones en la superficie de la membrana por el contacto de las fases circundantes, proporcionando así una valiosa información sobre su integridad y estabilidad. También se realizaron ensayos de separación/extracción de iones metálicos de interés,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , con membranas preparadas con los líquidos iónicos  $[C_8C_1Im][PF_6]$  y  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$ . Este estudio permitió concluir que la membrana formada por un 30% p/p  $[C_8C_1Im][PF_6]$  no es adecuada para la separación selectiva de los iones metálicos bajo las condiciones estudiadas, mientras que con la membrana con 70% p/p  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  se consiguieron resultados satisfactorios para la separación de estos metales, especialmente en el caso del zinc y el hierro.

Los resultados obtenidos en este capítulo dieron lugar al artículo:

- A. P. De los Ríos, F. J. Hernández Fernández, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, A. Giménez, 'On the stability of polymeric ionic liquids inclusion membranes in aqueous solutions', (enviado a revista, pendiente de publicación).

El **Capítulo 10** se basa en el trabajo realizado en el centro de investigación REQUIMTE en la Faculdade de Ciências e Tecnologia de la Universidade Nova de Lisboa, en el cual se estudió la estabilidad de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos magnéticos (SMILMs) y el efecto que produce un campo magnético sobre el transporte de solutos orgánicos a través de estas membranas.

Las SMILMs se prepararon usando como soporte membranas microporosas comerciales de fluoruro de polivinilideno (PVDF). Para inmovilizar el líquido iónico magnético (MIL), las membranas poliméricas microporosas se introducen en una cámara de vacío durante tres horas a 50 °C de forma que se extrae el aire de los poros y permitiendo así la fácil entrada del MIL en la estructura porosa. Para ello se depositaron unas gotas del líquido iónico seleccionado sobre la estructura porosa usando una jeringa. Se dejó una hora a 50 °C sin aplicar vacío y se quitó el exceso de líquido de la superficie de la membrana cuidadosamente con un papel. Por último la membrana se dejó una hora con vacío a 50 °C. La cantidad de líquido iónico inmovilizado en la membrana se determinó gravimétricamente.

El estudio del proceso de difusión de ciertos solutos en medio orgánico, desarrollado en este capítulo utilizando los nuevos líquidos iónicos magnéticos, tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$ , tetracloroferrato de 1-octil-3-metilimidazolio  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$  y tribromuro de triclorogadulino de tri((R)-1-butil-3-(3-hidroxi-2-metilpropil)imidazolio)  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ , en membranas soportadas mostró que la respuesta magnética de éstos tiene un impacto significativo en la difusión de  $\alpha$ -pineno e ibuprofeno bajo campos magnéticos.

Este trabajo pone de relieve la mejora de la permeación del soluto orgánico en presencia de un estímulo magnético externo con un gran aumento del coeficiente de difusión, lo que está de acuerdo con la disminución de la viscosidad obtenida bajo la influencia del campo magnético. Por lo tanto, se puede concluir que la movilidad de los líquidos iónicos magnéticos puede modularse de forma no invasiva mediante el adecuado ajuste de las condiciones del campo magnético.

Los resultados obtenidos en este capítulo dieron lugar al artículo:

- C. I. Daniel, A. M. Rubio, P. Sebastião, Carlos A. M. Afonso, J. Storche, P. Izake, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, 'Modulation of the transport of organic solutes through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes', (enviado a revista, pendiente de publicación).

El **Capítulo 11** está formado por los anexos que incluyen un listado de abreviaturas de los líquidos iónicos mencionados en esta memoria y un listado de los cationes y aniones constituyentes de dichos líquidos iónicos.

Para terminar, los **Capítulos 12 y 13** son los resúmenes en español e inglés de esta tesis.

## **CONCLUSIONES**

Del análisis de la información recogida en la presente memoria se desprenden las siguientes conclusiones:

**1** – Los electrodos construidos con membranas de PVC plastificadas con el líquido iónico  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , el cual contiene un anión difícilmente intercambiable, mostraron poca o ninguna respuesta potenciométrica hacia los aniones inorgánicos cloruro, nitrato y tiocianato. Este hecho las excluye para la construcción de electrodos selectivos de aniones. Sin embargo, las convierte en potenciales candidatas para la construcción de electrodos de referencia.

Por otra parte, el líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , que contiene un anión fácilmente intercambiable como el cloruro, forma membranas que presentan una excelente respuesta de potencial hacia los aniones mencionados. El electrodo presentó una excelente respuesta de potencial hacia los aniones mencionados, con variaciones totales de potencial para la mayor concentración ensayada (0.1 M) de 114.1 mV para cloruro, 163.6 mV para nitrato y 240.7 mV para tiocianato y pendientes de -38.1, -49.6 y -51.6 mV/dec para cloruro, nitrato y tiocianato respectivamente. Además, su respuesta de potencial hacia el anión ibuprofeno tuvo una excelente reproducibilidad, con pendiente en el tramo recto de  $-52.45 \pm 0.05$  mV/dec, con un límite de detección de  $1.8 \times 10^{-5} \pm 7.2 \times 10^{-7}$  M, y un intervalo lineal de  $2.9 \times 10^{-4}$  -  $1.8 \times 10^{-2}$  M. Los resultados de los análisis EDX mostraron la existencia de procesos de intercambio aniónico entre el anión cloruro inicialmente presente en la membrana y los aniones existentes en la disolución de la muestra (cloruro, nitrato, tiocianato, ibuprofeno).

**2** – El electrodo de membrana de PVC plastificada con el líquido iónico cloruro de trihexiltetradecilfosfonio  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  al 20% p/p mostró respuesta potenciométrica hacia

los aniones triyoduro y yoduro. El electrodo desarrollado se aplicó con buenos resultados a la determinación potenciométrica de ácido ascórbico (vitamina C) en zumos y fármacos. Este electrodo tiene un amplio potencial de aplicación en determinaciones analíticas yodimétricas y yodométricas para la determinación de diversas especies químicas reductoras y oxidantes.

**3** – Se estudió la respuesta potenciométrica del electrodo mencionado hacia Au(III) y Cd(II) en medio cloruro. Los estudios previos realizados sobre la respuesta potenciométrica a cloruro aportada por diferentes compuestos, NaCl, HCl y KCl, mostraron una buena respuesta de potencial aunque con pendientes sub-Nernstianas. Hay que destacar que, en presencia de HCl se produjeron respuestas transitorias de potencial no monotónicas, atribuidas a una respuesta conjunta a protón y cloruro. Respecto a los iones metálicos mencionados, se obtuvo una respuesta aniónica del potencial a partir de concentraciones bajas, del orden de  $10^{-5}$  M. Los valores de pendiente de las gráficas de calibrado fueron muy sub-Nernstianos, lo que se atribuyó esencialmente a la interferencia de la alta concentración de cloruro presente. Estos resultados contrastan con los publicados para electrodos selectivos de clorocomplejos de Au(III) y Cd(II) basados en intercambiadores de aniones y plastificantes convencionales en los que se obtienen pendientes Nernstianas. Se puede concluir que la presencia del líquido iónico en alta proporción produce una compresión en la serie de Hofmeister, que se manifiesta en un acercamiento aproximación entre la respuesta de los aniones del comienzo y final de la serie.

Para la aplicación de la respuesta potenciométrica de la membrana estudiada al desarrollo y explotación de electrodos selectivos para la determinación de oro y cadmio, sería conveniente efectuar estudios experimentales adicionales desarrollando membranas poliméricas integradas por líquidos iónicos y plastificantes convencionales.

**4** – A fin de comprobar si el aumento del porcentaje de líquido iónico en la membrana mejoraba la respuesta potenciométrica del sensor, se construyeron nuevos electrodos selectivos basados en membranas con el mismo líquido iónico  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$ . Además se amplió el grupo de aniones estudiados, tanto inorgánicos (bicarbonato y sulfato, además de cloruro y nitrato) como orgánicos (citrato, tartrato y acetato). Debido a la fragilidad de las membranas con un 70% p/p  $[C_{14}C_6C_6P][Cl]$  y teniendo en cuenta los resultados publicados por otros autores [22] se seleccionó la membrana con un 50% p/p del líquido iónico.

Una comparativa entre la respuesta observada para los distintos aniones inorgánicos monovalentes, considerando los coeficientes de selectividad con respecto al anión cloruro, permite concluir que el orden de respuesta del electrodo es nitrato > cloruro > bicarbonato. Aunque este orden sigue la serie de Hofmeister, el electrodo mejora en un factor en torno a 25 la selectividad de la respuesta a cloruro frente a nitrato, con respecto a un electrodo basado en un intercambiador de aniones convencional [23].

El electrodo presentó una respuesta lineal para cloruro en el intervalo de concentración  $10^{-4}$  –  $10^{-1}$  M, en la que no influye el pH para el intervalo 5 a 7. Se puso a punto un método potenciométrico para la determinación de cloruro con el electrodo selectivo desarrollado, que se aplicó con éxito al análisis de un suero fisiológico comercial.

Además se estudió la respuesta potenciométrica del electrodo hacia los aniones orgánicos citrato, tartrato y acetato. Las respuestas obtenidas son muy reproducibles. El salto total de potencial, no siendo excesivamente diferente, sigue la secuencia tartrato > citrato > acetato. El límite de detección disminuye al aumentar la carga del anión, siguiendo la secuencia: citrato < tartrato < acetato. Esto puede ser explicado mediante los modelos que describen la respuesta potenciométrica hacia aniones interferentes, que en este caso se traduce en que el anión citrato libera a la disolución de la muestra tres aniones cloruro, el tartrato dos y el acetato uno, dando origen a la secuencia antes citada.

Desde el punto de vista de la respuesta dinámica, es interesante la aparición de respuestas no-monotónicas con sobredisparo inicial hacia potenciales decrecientes. Esto puede atribuirse a la respuesta transitoria a iones hidroxilo y corrobora la hipótesis anterior de respuesta transitoria a protones en no-monotonías de signo contrario formulada en el capítulo anterior.

Debido a los buenos resultados obtenidos, nuestro grupo de investigación aplicará el electrodo selectivo conseguido al desarrollo de lenguas electrónicas para el análisis de bebidas.

**5** – El electrodo selectivo de iones construido con la nueva membrana seleccionada de PVC con 50% p/p  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  se ensayó como sensor de polianiones de elevado número de cargas. El electrodo mostró una buena respuesta de potencial hacia heparina y alginato en un amplio intervalo de concentraciones.

El sensor desarrollado se utilizó con buenos resultados para la monitorización de la reacción entre alginato y  $\text{Pb}^{2+}$ .

El electrodo desarrollado puede tener importantes aplicaciones en análisis clínico y de alimentos, así como en estudios de bioremediación.

**6** – Se han construido numerosas membranas poliméricas plastificadas con diversos líquidos iónicos. En primer lugar cabe destacar que la cantidad final de líquido iónico inmovilizada en las membranas no sólo depende de la cantidad de líquido iónico utilizado sino también de la proporción de líquido iónico/polímero soporte, siendo la proporción óptima dependiente del tipo de líquido iónico empleado. Por ejemplo, la cantidad óptima de líquido iónico fue del 30% p/p para el  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$  y del 70% p/p para el  $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{Cl}]$ .

Otra característica destacable es que la cantidad de líquido iónico retenida después de cuatro ciclos de ensayo de estabilidad en agua no solo dependía de la solubilidad del líquido iónico en agua sino que también depende de la interacción entre el líquido iónico y el soporte polimérico. Por ejemplo, la solubilidad del  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$  es mayor que las de  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$  y  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , sin embargo tras los cuatro ciclos de ensayo las membranas que retuvieron más cantidad de líquido iónico fueron las construidas con  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ . Esto significa que la interacción específica entre los líquidos iónicos y el polímero soporte (en este caso el PVC) juegan un papel importante en la estabilidad de la membrana.

Cuando se evalúan los resultados es importante resaltar que los procedimientos previos para la inmovilización del líquido iónico en la membrana, como la introducción del líquido iónico en los poros de la membrana mediante presión o vacío, permiten retener  $16.3 \text{ mg/cm}^2$  en el interior de las mismas. Esta cantidad se pierde casi completamente cuando la membrana es expuesta a fases acuosas. Sin embargo, el uso de los métodos de casting para preparar membranas poliméricas de inclusión con líquidos iónicos ha permitido conseguir hasta  $27.3 \text{ mg/cm}^2$  de líquido iónico después de cuatro ciclos de lavado en agua. Estos resultados son muy prometedores y nos permiten obtener membranas altamente estables en medios acuosos.

Estas membranas muestran una excelente estabilidad operacional, especialmente la membrana de 70% p/p de  $[\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_8\text{C}_1\text{N}][\text{Cl}]$  con la que se obtuvieron los mejores resultados en el presente trabajo para la separación de los iones metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Las bajas



cinéticas de permeación encontradas podrían aumentarse mediante el empleo de ultrasonidos que mejoren la velocidad de difusión durante el proceso de separación.

**7** – Se han empleado nuevos líquidos iónicos magnéticos,  $[\text{C}_4(\text{C}_3\text{OHC}_1)\text{Im}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$  y  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{FeCl}_4]$ , en membranas soportadas para la separación de solutos orgánicos. El estudio de los procesos de difusión de los mismos en medio orgánico mostró que la respuesta magnética de los MILs, tiene un impacto significativo en la difusión de  $\alpha$ -pineno e ibuprofeno bajo campos magnéticos. El sistema orgánico seleccionado se basó en la estabilidad de los MILs en la membrana soportada, la cual está relacionada con la hidrofobicidad y solubilidad de las especies: disolvente, soluto y líquido iónico. Este trabajo puso de relieve la mejora de la permeación del soluto orgánico en presencia de un estímulo magnético externo con el gran aumento de la permeabilidad de la membrana. Este aumento está relacionado con la dependencia magnética del coeficiente de difusión y la solubilidad de los MILs. El aumento de la difusión se explica no sólo con la disminución de la viscosidad de los líquidos iónicos magnéticos en presencia de un campo magnético sino también con el aumento de la solubilidad de los solutos en los MILs en estas condiciones. En conclusión, la variación de las propiedades de los MILs en presencia de un campo magnético se traduce en una ventaja en el transporte de especies moleculares a través de las SMILMs. Además, las membranas líquidas soportadas obtenidas demostraron ser estables en medios orgánicos.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, 'Ionic liquids in synthesis', Wiley-VCH Verlag Eds., Weinheim, Alemania (2003)
- [2] B. Bansal, X.D. Chen, M.D.M. Hossain, 'transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene', Chem. Eng. Process. 44 (2005) 1327-1336
- [3] F.J. Alguacil, P. Navarro, 'Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with Cyanex 923', Hydrometallurgy 61 (2001) 137-142
- [4] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez, 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 605-608

- [5] S. Schlosser, R. Kertész, J. Marták, 'Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: an overview with a case study on recovery of MPCA', *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 237-266
- [6] R.S. Juang, L.J. Chen, 'Transport of citric acid across a supported liquid membrane containing various salts of a tertiary amine', *J. Membr. Sci.* 123 (1997) 81-87
- [7] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction', *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 73-80
- [8] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, D. Gómez, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, G. Villora, 'Understanding the chemical reaction and mass-transfer phenomena in a recirculating enzymatic membrane reactor for green ester synthesis in ionic liquid/supercritical carbon dioxide biphasic systems', *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 303-309
- [9] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De los Ríos, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion', *Desalination* 244 (2009) 122-129
- [10] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, 'On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 233-238
- [11] R.P. Buck, E. Lindner, 'Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2527-2536
- [12] F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, R. Álvarez, J.A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969
- [13] J. Lenik, B. Marczewska, C. Wardak, 'Properties of ion-selective electrodes with polymer membranes for ibuprofen determination', *Desalination* 163 (2004) 77-83
- [14] C. Coll, R.H. Labrador, R. Martínez-Mañez, J. Soto, F. Sancenon, M.J. Segui, E. Sanchez, 'Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes', *Chem. Commun.* (2005) 3033-3035
- [15] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, A.A. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev, 'Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes', *Electroanalysis* 18 (2006) 1416-1421

- [16] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, Y.P. Gromova, M.Y. Nemilova, I.V. Pletnev, 'Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes', *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 861-865
- [17] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, 'Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers', *Talanta* 69 (2006) 527-531
- [18] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, 'An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: adding water-soluble complexing agent', *Talanta* 74 (2008) 1071-1074
- [19] G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, 'Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions', *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183-192
- [20] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, 'Use of ionic liquids as green solvents for extraction', *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1089-1096
- [21] R.D. Rogers, G.A. Voth, 'Ionic liquids', *Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 1077-1078
- [22] R. Gourishetty, A.M. Crabtree, W.M. Sanderson, R.D. Johnson, Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: effect of ionic liquid anion on observed response, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3025-3033
- [23] E. Lindner, Y. Umezawa, 'Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and micro- fabricated ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 85-104





# Capítulo 13.

## Summary and Conclusions

---



The first ionic liquids (ILs) were synthesized with electrochemical purposes in mind, for use as water-free electrolytes at low temperatures [1]. Although ionic liquids have similar electrochemical and ionic conductivities to commonly used electrolytes, ILs are safer, less toxic and less inflammable.

The use of ionic liquids as membrane components in various morphologies and configurations has assumed a privileged position in membrane science and technology, and has become one of the most important topics of research in the world today [2]. This is due to the numerous advantages that can be obtained by mixing relatively inert polymeric supports with these new solvents, which are gradually replacing conventional organic solvents, which tend to be toxic and non-biodegradable. Indeed, the well-known properties of ionic liquids concerning their near-zero vapor pressure, good chemical and thermal stability and potential for being “tailor-made”, make them widely applicable in a number of extraction and separation processes. In this regard, supported ionic liquid membranes (SILMs) have also proved to be very useful for selective separation purposes [3-10].

There is a fundamental relationship between ion separation by membranes and the potentiometric response of ion-selective electrodes based on these membranes toward the corresponding ions: the more selective the ion-exchange processes for a particular ion at the sample/membrane interface, the more selective the potentiometric response to that ion. These ion-selective electrodes (ISEs) are defined as electrochemical sensors based on thin films or selective membranes as recognition elements, just as an electrochemical halfcell needs a reference electrode (RE) to complete the full electrochemical cell. The potential differences measured between the electrodes, the ISE and the RE, immersed in a given solution, are linearly dependent on the logarithm of the activity of the ions [11].

The construction of ion-selective electrodes by plasticizing polymeric membranes with room temperature ionic liquids has grown in importance throughout the world. The unique properties of ILs, such as their plasticizing ability, simplify the construction of sensors by reducing the stability problems caused by conventional plasticizers, thus improving sensor life-time and its potentiometric response to anions [12-16].

To date, around 25,000 reports on ISEs have been published, not only in analytical chemistry but also in other fields such as Chemistry, Engineering, Medicine, Pharmacology, Biochemistry, Food Science, and Technology, among others. Around 100 of those papers include ionic liquids in the electrode composition, most of which have been published in the last five years.

Additionally, in recent years, ILs containing suitable complexing agents, such as crown ethers [17], Cyanex 923 [18], dithizone [19] or other organic ligands [20], have been used for the extraction of several metal ions. It is of note are the significant differences obtained both in extraction efficiency and chemical equilibria when ILs are employed in such biphasic systems [21] rather than conventional organic solvents. The sheer variety of both supporting membranes and ionic liquids will presumably enable high selective membrane systems to be designed for the separation of mixtures of specific compounds.

In this sense, the Thesis entitled “Polymeric membranes based on ionic liquids: application in ion-selective electrodes and separation processes” presented by Aurora Martínez Rubio, is focused on the development of a series of ionic liquid-based membranes in order to study their application in analytical potentiometry and in separation processes to obtain high added value chemical species.

## **SUMMARY**

The PhD Thesis is presented as a report, which is structured in a series of chapters:

**Chapter 1** is a brief introduction to the Thesis.

**Chapter 2** presents the objectives, structure and contents of the report.

**Chapter 3** provides background information about ionic liquids, membrane technology and ion-selective electrodes, emphasizing the development of and benefits that may be obtain using ionic liquids as components of membranes in potentiometric analysis and separation technologies.

This chapter resulted in two book chapters:

- A. M. Rubio, F. Tomás-Alonso, J. Hernández Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. J. Hernández Fernández, ‘Green aspects of ionic liquids’, in A. Pérez de los Ríos and F. J. Hernández Fernández (eds) ‘Ionic liquids in separation technology’, Elsevier (2014) 82-94;



- J. A. Ortuño, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, 'Ion-selective electrodes based on ionic liquids' in A. Pérez de los Ríos and F. J. Hernández Fernández (eds) 'Ionic liquids in separation technology', Elsevier (2014) 275-300.

**Chapter 4** studies the potentiometric response of a number of ISEs based on polymeric inclusion membranes to the anions chloride, nitrate and thiocyanate. The membranes were prepared with polyvinyl chloride (PVC) and one of the following two ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  $[C_4C_1Im][PF_6]$  or trihexyltetradecylphosphonium chloride  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ . We look at the dynamic response of the electrodes to all the studied anions. The membranes plasticized with the ionic liquid  $[C_4C_1Im][PF_6]$  showed little or no response to the common inorganic anions studied. This is due to the lipophilicity of the constituent anion of the ionic liquid being higher than that of the studied anions, which hinders the anion exchange. However, this lack of response makes these membranes useful for the construction of reference electrodes because of their potential stability in solutions of different compositions. Besides, the membrane plasticized with 20 wt%  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  showed a good response to the abovementioned inorganic anions, in a concentration range of  $10^{-6} - 10^{-1}$  M, due to the presence of an easily exchangeable anion such as chloride. These excellent results led us to extend the study of the potentiometric response of the electrode to an important pharmaceutical anion, ibuprofen ([2-(4-isobutylphenyl)propionate]). Reproducibility studies on the dynamic response and calibration graphs were also carried out for this anion. The electrode showed an excellent response to ibuprofen, with good repeatability and between-day reproducibility.

Additionally, the ion-selective electrode membranes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) combined with Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis. This technique proved to be a valuable tool for determining the chemical composition of membranes and the distribution of ILs within them. The incorporation of EDX spectra in the characterization of polymeric inclusion membranes represents a major development in our understanding of the ion exchange and transport processes that take place at electrode/sample solution interfaces. The EDX spectra obtained from the  $[C_4C_1Im][PF_6]$  membrane pointed to the absence of the ionic liquid from the membrane after exposure to the sample solutions. However, the ionic liquid  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  remained in the membrane because of its lipophilic character (higher than  $[C_4C_1Im][PF_6]$  lipophilicity), which prevents its lixiviation. In addition, the EDX analysis confirmed the anion exchange processes that took

place between the anion originally present in the membrane ( $\text{Cl}^-$ ) and the ibuprofen anion present in the sample solution.

The results presented in this chapter were published in the following paper:

- F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, R. Álvarez, J. A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969.

**Chapter 5** contains the results obtained in the study of the potentiometric response of the electrode formed by a 20 wt%  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  and 80 wt% PVC membrane towards iodide and triiodide anions. The electrode showed a great potential response to both anions, being much higher in the case of the triiodide anion. Conditioning the membrane in a triiodide solution greatly improved the reproducibility of the electrode response to both anions. The EDX spectra showed that the iodine had penetrated the membrane. Further studies with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) should identify the chemical species involved and thus elucidate the membrane penetration mechanism.

Considering the excellent electrode response to triiodide, the electrode was used for the iodimetric determination of ascorbic acid. This method was applied with excellent results to the determination of ascorbic acid in fruit juices and pharmaceuticals. When the results obtained were compared with those obtained using a reference method, no statistically significant differences in accuracy or precision were observed between the two methods.

**Chapter 6** is based on the study of the potentiometric response of the electrode constructed with the membrane composed of a 20 wt%  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  and 80 wt% PVC to  $\text{Au(III)}$  and  $\text{Cd(II)}$  chlorocomplex anions. These ions were selected for their mining and metallurgical interest and, in the case of cadmium, for its toxic nature and common presence in industrial effluents. Furthermore, both ions have a tendency to form chlorocomplex anions that can be detected by the electrode.

First, a theoretical study was made of the distribution of different species in which these metal ions could be present, depending on the chloride ligand concentration. This study allowed selection of the most suitable concentration of chloride in the solution to obtain the largest possible proportion of tetrachloroaurate(III) anion ( $\text{AuCl}_4^-$ ) and trichlorocadmiate(II)

( $\text{CdCl}_3^-$ ) in the sample solution. These anions were selected since mono-charged anions are presumed to provide greater potentiometric response.

Second, an experimental study was made of the potentiometric response to chloride anion in the form of hydrochloric acid, sodium and potassium salts, in order to determine the competitive effect of the chloride anion in the analytical determination of the metal chlorocomplexes and to check the response of the electrode to the above mentioned chlorocomplex anions.

Finally, the potentiometric response of the above mentioned electrode to Au(III) and Cd(II) solutions in chloride was studied. A small potential response was obtained from low concentrations (about  $10^{-5}$  M) with a very sub-Nernstian slope. This is due to the interference of the high chloride concentration present in the sample. These results contrast with those published for Au(III) and Cd(II) chlorocomplex-selective electrodes based on anion exchangers and conventional plasticizers. This, along with the good potentiometric response obtained for chloride, indicates a compression of the Hofmeister series, as evidenced by the closeness of the response to the ions at the beginning and the end of the series.

Before applying the potentiometric response of the membrane studied in the development and operation of ion-selective electrodes to determine gold and cadmium, it would be convenient to perform additional experimental studies, developing polymeric membranes composed of ionic liquids and conventional plasticizers.

**Chapter 7** shows the studies performed with membranes composed of PVC and a 20, 50 and 70 wt% of the ionic liquid  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$ . SEM-EDX characterization of the three membranes was performed. The relative height observed of the peaks of the trace element, in this case P, which corresponds to the proportion of ionic liquid in the membrane, suggested good homogeneity in all the fresh membranes. The membrane with 70 wt%  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  presented extreme fragility, while the 20 and 50 wt% membranes showed good mechanical properties and provided easy handling. For this reason, it was decided to use the new membrane with 50 wt%  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  to extend the study of the potentiometric response to include, besides chloride and nitrate, the inorganic ions bicarbonate and sulphate, and organic ions (citrate, tartrate and acetate).

The electrode with 50 wt%  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  provided a greater potential response to the inorganic anions chloride and nitrate than the 20 wt%  $[\text{C}_{14}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{P}][\text{Cl}]$  electrode. The new

electrode was successfully applied to the determination of chloride in commercial serum. Moreover, the good results obtained in the study of potentiometric response to anions of pharmaceutical and chemical interest, such as citrate and tartrate, should enable its use in subsequent applications for the detection of anions.

**Chapter 8** extends the study of the potentiometric response of the electrode constructed with the 50 wt% [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] membrane to polyanions, such as enoxaparin and alginate, including the interaction of the latter with Pb<sup>2+</sup>. The potential response to heparin over a wide concentration range (0.3 - 316 U/mL), which covers the range of values normally found in clinical protocols (2 - 8 U/mL) was obtained. Calibrations in aqueous solution, phosphate buffer solution, physiological serum and swine serum were performed. In the last three cases, the prior dilution of the medium was necessary to obtain a suitable potentiometric response to heparin.

Furthermore, the electrode responded to alginate anion. The addition of lead(II) acetate to an alginate solution resulted in an increase of the potential due to the formation of an alginate cross-polymer.

For all these reasons, the developed electrode could have important applications in clinical and food analysis, and for monitoring bioremediation processes involving the interaction between metal ions and alginate.

The objective of **Chapter 9** was to optimize the composition of polymeric inclusion membranes prepared by casting methods, as described in previous chapters, and prepared with different ionic liquids. The stability of the membranes in water was studied to assess their suitability for use in the separation of metal ions, replacing the commonly used supported liquid membranes. The membranes studied were prepared with the ionic liquids 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][NTf<sub>2</sub>], 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], 1-octyl-3-methylimidazolium tetra-fluoroborate [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][BF<sub>4</sub>], 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][NTf<sub>2</sub>], 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], trihexyl-tetradecylphosphonium chloride [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] and methyltrioctylammonium chloride [C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>N][Cl]. In all cases, when the initial ratio of the ionic liquid decreased the proportion of ionic liquid retained in the membrane after the last cycle of the water stability tests increased. In view of these results,

the stability of these membranes can be explained not only by the water solubility of the ionic liquids tested, but also by the specific interactions between the ionic liquid and the polymer used, in this case PVC.

An SEM-EDX analysis of the above mentioned membranes before and after the stability tests was carried out. These characterization studies enabled us to confirm the loss of the ionic liquid in the membrane during the stability tests. They also permitted the identification of any changes on the surface of the membranes due to contact with the surrounding phases, providing valuable information on their integrity and stability.

Separation assays of several metal ions,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ , using membranes prepared with the ionic liquids  $[C_8C_1Im][PF_6]$  or  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  were performed. These studies led us to conclude that the membranes formed by the ionic liquid  $[C_8C_1Im][PF_6]$  were not suitable for the selective separation of metal ions under the studied conditions. Besides, the membranes prepared with the ionic liquid  $[C_8C_8C_8C_1N][Cl]$  gave satisfactory results for the separation of these metals, especially in the case of  $Zn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ .

The results presented in this chapter are under review, pending to be published in the following paper:

- A. P. De los Ríos, F. J. Hernández Fernández, F. Tomás-Alonso, A. M. Rubio, A. Giménez, 'On the stability of polymeric ionic liquids inclusion membranes in aqueous solutions'.

**Chapter 10** is based on the work made at the research center REQUIMTE in the Faculdade de Ciências e Tecnologia at the Universidade Nova de Lisboa by the PhD student during her 4 months internship. The stability of supported liquid membranes based on magnetic ionic liquids (SMILMs) and the effect of a magnetic field on the transport of organic solutes across these membranes was studied.

The SMILMs were prepared using commercial microporous membranes of hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF). To incorporate the magnetic ionic liquid (MIL), the polymeric microporous membrane was introduced into a vacuum chamber for 3 h at 50 °C in order to remove the air from the pores and facilitate the incorporation of the MIL into the porous structure. For this, MIL droplets were poured to the porous structure with a syringe. After an hour at 50 °C without vacuum, the excess of ionic liquid on the membrane surface was cleaned with a tissue. The membrane was then kept in the chamber under vacuum and the same

temperature for 1 h. Finally, the amount of liquid immobilized in the membrane was measured gravimetrically.

The diffusion of certain solutes in the organic medium developed in this chapter was studied using the new magnetic ionic liquids, tri((R)-1-butyl-3-(3-hydroxy-2-methylpropyl)imidazole) trichlorogadolinium tribromide  $[C_4(C_3OHC_1)Im]_3[GdCl_3Br_3]$ , 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate  $[C_4C_1Im][FeCl_4]$  and 1-octyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate  $[C_8C_1Im][FeCl_4]$ , on supported membranes. The magnetic response of these MILs was seen to have a significant impact on the diffusion of  $\alpha$ -pinene and ibuprofen at low magnetic fields.

This work underlines the improvement achieved in the permeation of the organic solutes in the presence of an external magnetic stimulus, as seen from the great increase in the diffusion coefficient. This agrees with the decrease in viscosity obtained under the influence of magnetic field. Therefore, it can be concluded that the mobility of the magnetic ionic liquids can be modulated non-invasively by suitable adjustment of the magnetic field conditions.

The results presented in this chapter are under review, pending to be published in the following paper:

- C. I. Daniel, A. M. Rubio, P. Sebastião, Carlos A. M. Afonso, J. Storche, P. Izake, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, 'Modulation of the transport of organic solutes through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes'.

**Chapter 11** includes the appendices: a list of abbreviations of the ionic liquids mentioned herein and a list of the constituent anions and cations of the ionic liquids.

Finally, **Chapters 12 and 13** are the summaries in Spanish and English of this PhD Thesis.

## **CONCLUSIONS**

The following conclusions can be extracted from the present PhD Thesis:

- 1.- The electrodes constructed with PVC membranes plasticized with the ionic liquid  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , which contains a poorly exchangeable anion, showed little or no

potentiometric response to the inorganic anions, chloride, nitrate and thiocyanate. This observation points to the unsuitability of these membranes for the construction of anion-selective electrodes. However, it does make them potential candidates for the construction of reference electrodes.

On the other hand, the ionic liquid  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$ , which contains easily exchangeable anion such as chloride, forms membranes which exhibit an excellent potential response to the aforementioned anions. The electrode constructed with this membrane showed an excellent potential response to the above anions, with total potential variation from the lowest to the highest tested concentration (from  $10^{-6}$  to 0.1 M) of 114.1 mV for chloride, 163.6 mV for nitrate and 240.7 mV for thiocyanate, with slopes of -38.1, -49.6 and -51.6 mV/dec respectively. Furthermore, its potential response to ibuprofen anion had an excellent reproducibility, with a slope in the straight section of  $-52.45 \pm 0.05$  mV/dec, a detection limit of  $1.8 \times 10^{-5} \pm 7.2 \times 10^{-7}$  M and a linear range of  $2.9 \times 10^{-4}$  -  $1.8 \times 10^{-2}$  M. The results from the EDX analysis pointed to the existence of an anion exchange processes between the chloride anion originally present in the membrane and the anions in the sample solution (chloride, nitrate anions thiocyanate, ibuprofen).

- 2.- The electrode incorporating a PVC membrane plasticized with 20 wt% of the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium chloride  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  showed a potentiometric response towards triiodide and iodide anions. The developed electrode was applied with good results to the potentiometric determination of ascorbic acid (vitamin C) in juices and pharmaceuticals. This electrode has a wide potential for application in iodimetric and iodometric analytical determinations and for the determination of various reducing and oxidizing chemicals.
- 3.- The potentiometric response of the above mentioned electrode toward Au(III) and Cd(II) in chloride medium was studied. Previous studies on the potentiometric response to chloride provided by NaCl, KCl and HCl showed a good potential response except for the sub-Nernstian slopes. Note that, in the presence of HCl, transient responses of non-monotonic potential occurred, which is attributable to a double response to proton and chloride. As regards the Au(III) and Cd(II) metal ions, an anionic potential response was obtained from low concentrations of about  $10^{-5}$  M. The slopes of the calibration graphs were very sub-Nernstian, which can essentially be attributed to interference from the high concentration

of chloride present in the solution. These results contrast with those published for Au(III) and Cd(II) chlorocomplex-selective electrodes based on anion exchangers and conventional plasticizers, which showed Nernstian slopes. It can be concluded that the presence of the ionic liquid produces a high compression of the Hofmeister series, as evidenced by the closeness of the response of the anions at the beginning and the end of the series.

To apply the potentiometric response of the studied membrane in the development and operation of selective electrodes for the determination of gold and cadmium, additional experimental studies should be carried out, developing polymeric membranes composed of ionic liquids and conventional plasticizers.

- 4.- To check whether an increase in the percentage of ionic liquid in the membrane would improve the potentiometric response of the sensor, new selective electrodes based on membranes with the same ionic liquid [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl] were constructed. The amounts of the studied anions -inorganic (bicarbonate and sulfate, in addition to chloride and nitrate) and organic (citrate, tartrate and acetate)- were also increased. Due to the fragility of the membrane with 70 wt% [C<sub>14</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>P][Cl], and taking into account the results obtained by other authors [22], the membrane selected was that with 50 wt% of the ionic liquid.

It was found that the order of response obtained for different monovalent inorganic anions followed the Hofmeister series (nitrate > chloride > bicarbonate). When selectivity coefficients to chloride anion were determined, the electrode performed 25 times better than an electrode based on a conventional anion exchanger according to the selectivity to nitrate with chloride as primary ion [23].

The electrode showed a linear response to chloride in the concentration range 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-1</sup>M, which was not influenced by pH in the 5 to 7 range. A potentiometric method for the determination of chloride with the developed selective electrode was successfully applied to the analysis of a commercial serum.

Furthermore, the potentiometric response of the electrode to the organic anions citrate, tartrate and acetate, was studied. The responses obtained were very reproducible following the order tartrate < citrate < acetate, according to the total potential variation from the lowest to the highest tested concentration (from 10<sup>-6</sup> to 0.1 M). The detection limit diminishes while the anion charge increases: citrate < tartrate < acetate. This is explained by potentiometric response to interfering anions models. In this case the citrate anion releases three chloride anions to the solution, tartrate release two chloride anions and acetate releases one chloride anion.



The dynamic response showed non-monotonic transits with decreasing potential values, which were attributed to hydroxyl ions. This fact supports the above hypothesis of transient response to protons in non-monotonic transits with increasing potential values suggested in the previous chapter.

Due to the good results obtained, our research group would apply this selective electrode to the development of electronic tongues for beverage analysis.

- 5.- The ion-selective electrode constructed with the newly selected PVC membrane of 50 wt%  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  was tested for use as a sensor for polyanions with a high number of charges. The electrode showed good potential response to heparin and alginate in a wide range of concentrations.

The developed sensor was successfully used to monitor the reaction between alginate and  $Pb^{2+}$ .

The developed electrode could have important applications in clinical and food analysis, as well as in bioremediation studies.

- 6.- Several plasticized polymeric membranes with various ionic liquids were prepared. First, it is important to point out that the final amount of ionic liquid immobilized in the membrane not only depends on the initial ionic liquid used but also on the ionic liquid/polymer support ratio. In addition, the optimal ionic liquid/polymer support ratio depends on the ionic liquid used. For instance, the optimal ratio found was 30 wt%  $[C_8C_1Im^+][BF_4^-]$  / 70 wt% PVC and 70 wt%  $[C_{14}C_6C_6C_6P][Cl]$  / 30 wt% PVC.

Other remarkable feature is that the amount of ionic liquid retained after the last cycle of operation was not only dependent on the water solubility of the ionic liquid but also on the specific interaction between the ionic liquid and the polymer support. For example,  $[C_8C_1Im][BF_4]$  has higher water solubility than  $[C_4C_1Im][NTf_2]$  and  $[C_8C_1Im][PF_6]$ . However higher quantity of ionic liquid was retained in the  $[C_8C_1Im][BF_4]$  membrane after four cycles operation. This means that the specific interaction between the ionic liquids and the polymer support (in this case PVC) play an important role in the stability of the membrane. When evaluating the results, is important to emphasize that previous procedures accomplished to immobilize the ionic liquid into the membranes, such as physical introduction into the pores of membranes by pressure or vacuum, achieved a final amount of ionic liquid of  $16.3 \text{ mg/cm}^2$  inside the membranes. This amount was almost completely

lost when the membrane was exposed to aqueous phases. However, the use of casting methods to prepare the polymeric inclusion membranes with ionic liquids allowed getting up to 27.3 mg/cm<sup>2</sup> of ionic liquid after four cycles of washing membranes in water. These results are very encouraging and enable us to obtain membranes highly stable in aqueous media.

These membranes exhibited excellent operational stability, in particular the membrane of 70 wt% [C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>N][Cl]. In this work the best results for the separation of the metal ions Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> were obtained using the 70 wt% [C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>N][Cl] membrane. The low permeation kinetics observed could possibly be increased by using ultrasounds to enhance the rate of diffusion during the separation process.

7.- New magnetic ionic liquids (MILs), [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][FeCl<sub>4</sub>], [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][FeCl<sub>4</sub>] and [C<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>OHC<sub>1</sub>)Im]<sub>3</sub>[GdCl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>], were used in the preparation of supported membranes for their application in the separation of organic solutes. Study of the diffusion processes in an organic medium showed that the magnetic response of the MILs had a significant impact on the diffusion of  $\alpha$ -pinene and ibuprofen at low magnetic fields. The organic system selected was based on the stability of the MILs in the supported membranes, which is related to the hydrophobicity and solubility of the solvent, solute and ionic liquid used. This work highlights the improvement that can be made in the permeation of the organic solutes in the presence of an external magnetic stimulus, as seen from the large increase in the permeability of the membrane. This increase of the permeability was related with the magnetic dependence of diffusion coefficient and solubility of the MILs. It is show that the increase of solute diffusion cannot be solely explained based on the magnetic induced decrease of MILs viscosity but additionally with the increase of the solubility of the solutes in the MILs under magnetic fields conditions. The results obtained demonstrated a significant impact in the membranes process with the possibility to modulate in non-invasive way the MILs' mobility by suitable adjustment of the magnetic field conditions. The obtained magnetic supported liquid membranes have the advantage to be stable membranes, in particular organic mediums.

## **REFERENCES**

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, 'Ionic liquids in synthesis', Wiley-VCH Verlag Eds., Weinheim, Alemania (2003)

- [2] B. Bansal, X.D. Chen, M.D.M. Hossain, 'transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene', *Chem. Eng. Process.* 44 (2005) 1327-1336
- [3] F.J. Alguacil, P. Navarro, 'Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with Cyanex 923', *Hydrometallurgy* 61 (2001) 137-142
- [4] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez, 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 605-608
- [5] S. Schlosser, R. Kertész, J. Marták, 'Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: an overview with a case study on recovery of MPCA', *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 237-266
- [6] R.S. Juang, L.J. Chen, 'Transport of citric acid across a supported liquid membrane containing various salts of a tertiary amine', *J. Membr. Sci.* 123 (1997) 81-87
- [7] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction', *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 73-80
- [8] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, D. Gómez, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, G. Villora, 'Understanding the chemical reaction and mass-transfer phenomena in a recirculating enzymatic membrane reactor for green ester synthesis in ionic liquid/supercritical carbon dioxide biphasic systems', *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 303-309
- [9] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De los Ríos, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, 'Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion', *Desalination* 244 (2009) 122-129
- [10] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, 'On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes', *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 233-238
- [11] R.P. Buck, E. Lindner, 'Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2527-2536
- [12] F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, R. Álvarez, J.A. Ortuño, 'Dynamic potential response and SEM-EDX studies of polymeric inclusion membranes based on ionic liquids', *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4955-4969
- [13] J. Lenik, B. Marczewska, C. Wardak, 'Properties of ion-selective electrodes with polymer membranes for ibuprofen determination', *Desalination* 163 (2004) 77-83

- [14] C. Coll, R.H. Labrador, R. Martínez-Mañez, J. Soto, F. Sancenon, M.J. Segui, E. Sanchez, 'Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes', *Chem. Commun.* (2005) 3033-3035
- [15] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, A.A. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev, 'Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes', *Electroanalysis* 18 (2006) 1416-1421
- [16] N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, Y.P. Gromova, M.Y. Nemilova, I.V. Pletnev, 'Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes', *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 861-865
- [17] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, 'Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers', *Talanta* 69 (2006) 527-531
- [18] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, 'An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: adding water-soluble complexing agent', *Talanta* 74 (2008) 1071-1074
- [19] G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, 'Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions', *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183-192
- [20] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, 'Use of ionic liquids as green solvents for extraction', *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1089-1096
- [21] R.D. Rogers, G.A. Voth, 'Ionic liquids', *Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 1077-1078
- [22] R. Gourishetty, A.M. Crabtree, W.M. Sanderson, R.D. Johnson, Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: effect of ionic liquid anion on observed response, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3025-3033
- [23] E. Lindner, Y. Umezawa, 'Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and micro- fabricated ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 85-104