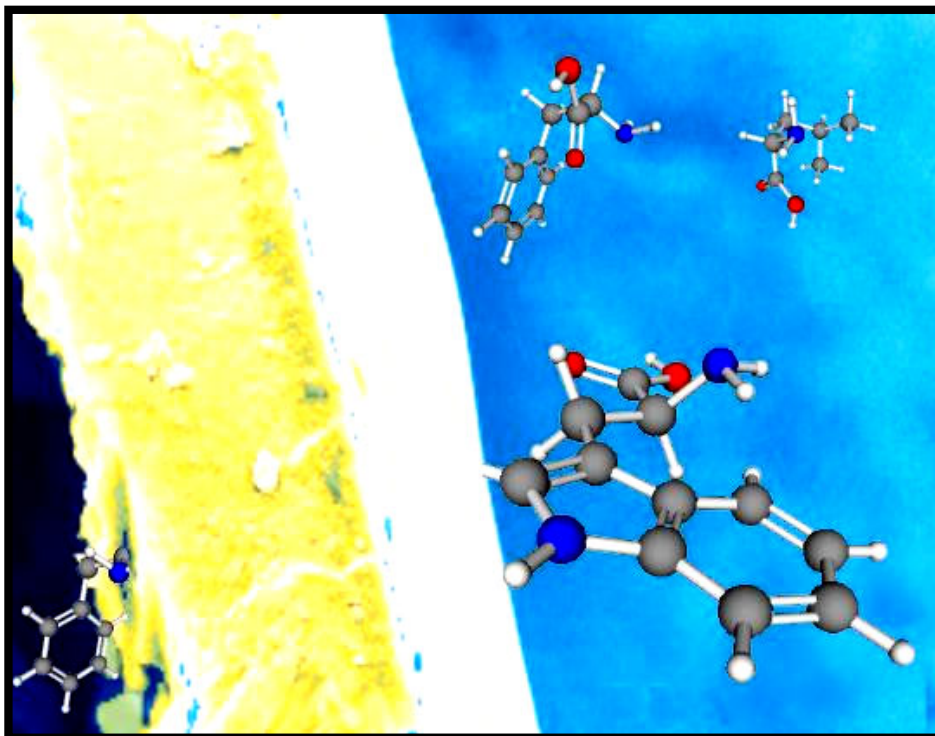


**SEPARACIÓ DE COMPOSTOS ANIÒNICS I NEUTRES AMB
MEMBRANES DE TRANSPORT FACILITAT
MILLORES EN LA SELECTIVITAT**

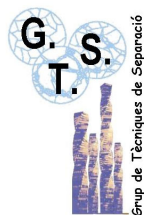


Joan Antoni Calzado Cuevas

2001

El treball que es presenta en aquesta Tesi ha estat enfocat a la separació d'anions inorgànics i molècules orgàniques neutres, bàsicament amino àcids, a través de membranes de transport facilitat.

S'han estudiat tres possibilitats per a aconseguir estudiar la selectivitat de les membranes: la inclusió d'un centre metàl·lic com a centre actiu en el transportador, l'ús de transportadors immobilitzats en les noves membranes compòsit activades (MCA) i l'ús de transportadors quirals per a la resolució d'enantiòmers.



Grup de Tècniques de Separació

Universitat Autònoma de Barcelona
Bellaterra



**SEPARACIÓ DE COMPOSTOS ANIÒNICS I NEUTRES AMB
MEMBRANES DE TRANSPORT FACILITAT
MILLORES EN LA SELECTIVITAT**

Memòria presentada per
Joan Antoni Calzado Cuevas
per aspirar al grau de Doctor en
Ciències Químiques.

Juliol 2001

Manuel Valiente i Malmagro, Catedràtic de Química Analítica i **Cristina Palet i Ballús**, Professora Titular, ambdós del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFIQUEM: Que els estudis descrits a la present memòria sota el títol, “Separació de compostos aniònics i neutres amb membranes de transport facilitat. Millores en la selectivitat” que presenta en Joan Antoni Calzado i Cuevas, Llicenciat en Ciències Químiques, han estat realitzats sota la nostra direcció per optar al Grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè així es faci constar, signem la present certificació a Bellaterra, 30 de Maig de 2001.

Cristina Palet i Ballús
Malmagro

Manuel Valiente

A Lidia

Summary

Summary

Membranes are widely used around the world for many processes, e.g. synthetic membranes mainly for dialysis and for micro and macro filtration. Instead, liquid membranes (LM) have received much attention for developing new, selective and stable systems to improve or perform separation processes involving specific chemical reactions. In this sense, there are a lot of applications for the separation of metals and also some for non-metallic species. The use of liquid membranes develops higher fluxes over normal solid filtration membranes and the inclusion of carriers also produces a higher selectivity. The interaction between the carrier and the substrate induces a facilitated transport where the carrier should be fast and reversible to achieve an appropriate transport. This selectivity arises from the proper binding or interaction of the carrier and the analyte and the proper rate of this reaction. Thus, it should be possible to tailor selective LM by developing new carriers or by identifying the appropriate molecules that fulfill these characteristics.

The present work has been focused to the separation of inorganic anions and organic molecules, basically amino acids. Three possibilities on studying the selectivity of the membranes for this purpose have been studied: the inclusion of a metal ion as active site in the carrier, the use of a carrier immobilized in the new Activated Composite Membranes (ACM) and the use of chiral carriers.

The use of a metal complex as selective carrier is based on the Immobilized Metal Affinity Chromatography (IMAC) technique principles, where a metal ion is immobilized on a resin and used as exchanger. In our case we wanted to apply this principle to the facilitated transport of anions and amino acids across liquid membranes (LM). In this concern, two approaches have been performed: the formation of the metal complex in an appropriate LM media by the facilitated extraction of a metal, or the use of a commercial water insoluble organometallic complex. The characteristics of such a metallic complex to transport inorganic anions, being stable enough to avoid the leaching of the metal, are established.

In the first attempt, once the metallic complex was prepared by a liquid-liquid distribution in presence of an appropriate metal extractant, it was used as carrier for anions in the corresponding LM (by the interactions of the anions with this specific metal properly immobilized). Pd(II) metal complexes in organic diluents have been studied for the transport of NO_2^- as specific target system for LM. The choice of this metal ion was based in the affinity that nitrite and the amino acids have for Pd(II). To this purpose, different types of reagents were used as Pd(II) extractants to get the proper immobilization of this metal and

Summary

thus, to accomplish for the best transport of NO_2^- . Although the Palladium(II) complexes of 7-(4-ethyl-1-methyloctyl) quinolin-8-ol (Kelex100), tri-butylphosphate (TBP) and 1,12-di-2-thienyl-2,5,8,11-tetrathiododecane (TTD) were assayed, tri-isobutylphosphine sulphide (Cyanex 471) was found to provide best characteristics as anion carrier. For the preparation of the Pd(II)–Cyanex471 complex a solution of Cyanex471 34 mM in kerosene was contacted with an aqueous solution of 30.3 mg l^{-1} of Pd(II) in HCl 1.0 M and then agitated during 30 min. The LM studies were carried out in a concentric cell and the optimum conditions were determined as: a 10 mg l^{-1} (0.217 mM) nitrite solution in 0.2 M acetic/acetate buffer at pH 4.75 as feed solution, 0.2 M NaCl as stripping solution and a 0.28 mM solution of Pd(II)–Cyanex471 in kerosene. The best results expressed as Permeability coefficient in the receiving phase (P_s) was $(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, compared to the negligible permeability that a blank membrane (without carrier) had.

The second attempt consisted in the use of a commercial organometallic complex, as anion carrier. Three different complexes were assayed: Trans-benzylchloride bis-triphenylphosphine palladium (II) (BPP–Pd(II)), dichloro-bis-(tri-phenylphosphine) palladium(II), (PP–Pd(II)) and bis(tri-phenylphosphine) cobalt(II) chloride, (PP–Co(II)). The last one contains Co(II) instead of Pd(II), to determine the effect of the metal ion. Only the first one was used as carrier, because of the low solubility of the rest in appropriate LM solvents and the less effective transport. So, trans-benzylchloride bis-triphenylphosphine palladium (II) (BPP–Pd(II)) has been studied as nitrite carrier, providing a higher rate of transport than the previous Pd(II)-Cyanex471 extracted complex. Different parameters have been investigated to contribute to NO_2^- transport, that was conducted in a Lewis modified Cell, including the nature of stripping solutions, pH of feed solution and membrane modifiers, as well as the influence of membrane modifiers in the selectivity of anion transport. The best conditions assayed corresponded to 10 mg l^{-1} nitrite solution in 0.05 M MES buffer at pH 4.5 as feed solution, a 0.05 M MES or TRIS solution at pH 11.7 as stripping phase and a 1.0 mM BPP–Pd(II) solution in cumene to form the BLM. In this case the best results corresponds to a stripping permeability of $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, in the case of MES stripping buffer, and $8.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ for the TRIS buffered stripping. The difference is due to the complete removal of the carrier bearing nitrite from the membrane to the receiving phase in the case of the TRIS buffer, while MES does not destroys the carrier and an important amount of nitrite remains in the membrane phase.

The addition of a cationic membrane modifier, Tri-dodecylmethylammonium chloride (TDMACI), was also assayed. This charged compound leads to the stabilization of the BPP-

Pd(II) complex with two nitrite anions, thus increasing the extraction of the analyte, but also produces a higher loss of Pd(II) from the membrane with a small increase in the recovery of nitrite in the receiving phase.

The selectivity of the LM was demonstrated in presence of a mixture of anions with a lower affinity for Pd(II) (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^-) and for SCN^- , that interacts stronger than nitrite with this metal cation and has a higher lipophilicity, so favouring its entrance into the organic phase. In the case of the first mixture, the increase of the molar ratio (interferents:nitrite) in the feed phase produced a slow decrease in the flux of nitrite, although the intereferents were not substantially transported. So, the presence of the metal ion can produce a selective transport as expected, based on the affinity between the analyte and the metal ion, Pd(II). The presence of SCN^- , induced a fast extraction of itself and a sharp decrease of the permeability for nitrite, because of the higher affinity of the interferent for the metal ion. The addition of TDMACl produces a stabilization of the complex $\text{BPP-Pd(II)} - \text{NO}_2^-$, thus producing a recovery of the permeability for nitrite in the both cases.

In the case of using the amino acids as analyte, the affinity of its anionic form for the metallic center (Pd(II)) and the lower pH in the receiving phase that changes the speciation of the amino acid leading to its release from the LM phase is the power that maintains the transport. This system was assayed only with the organometallic complex BPP-Pd(II), that produced the better results for the inorganic anions. In this case, a SLM system was assayed an the amino acid tryptophan (Trp) was employed as target analyte for the membrane transport study. The LM unit used consisted in two Teflon blocks, with a carved spiral path where the aqueous solutions flow by, that clamp the impregnated porous membrane. This configuration permits the use of different volumes for the initial an receiving phases, thus a preconcentration of the analyte is possible, when using a smaller volume in the receiving phase respect to the feed phase.

Various parameters that characterize the amino acid transport by this liquid membrane have been studied. The effect of the concentration of carrier in the membrane solution was assayed. It was confirmed that no transport existed in absence of BPP-Pd(II), and the increase of its concentration in the bis-2-ethylhexyl phthalate solvent used increased the transport efficiency up to a plateau that appears at concentrations higher than $7.5 \cdot 10^{-4}$ M. So, a concentration of $8 \cdot 10^{-4}$ M of BPP-Pd(II) was selected as the optimum one. Also different mineral acids (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4) were assayed as stripping agents at a concentration 0.1N, with no difference among them, except for the phosphoric acid that has a softer acidity. Only the increase in the acidity of the media increased the transport, no

Summary

matter what acid used. However, the increase of the concentration of the stripping acid produced a slow decrease of the recovery of the amino acid, leading to a solution 0.1M of HCl as a stripping solution. The pH of the feed solution was demonstrated to be a key factor in the transport through the LM. The increase of the pH from 5 to 9 increased the transport rate of Trp, but a higher pH decreased this rate. Thus a solution 0.1 mM of Trp buffered at pH 9 with a phosphate solution was selected as initial feed phase.

Because of the configuration of the LM unit, the preconcentration of Trp was possible, so the measure of this process was performed at different recirculating times of the feed solution and a valuable preconcentration factor of 45 from a solution 0.1mM was obtained after 40 hours of experiment transport.

To characterize such transport system and the effect induced by the interaction of the amino acid and the solvent or the interaction between the amino acid and the carrier, solvent extraction and LM experiments were performed for different amino acids, i.e.: Glycine (Gly), Alanine (Ala), Valine (Val), Leucine (Leu), Methionine (Met), Histidine (His), Phenylalanine (Phe), Tyrosine (Tyr) and Tryptophan (Trp). Such interactions have been evaluated in terms of the lipophilicity and polarity of the different amino acids, both calculated from their partition coefficients.

So, different liquid-liquid distribution experiments of these amino acids from aqueous solutions (at regulated pH) to organic solutions with or without the presence of the BPP-Pd(II) carrier were performed. It was monitored the amino acid concentration in both cases as well as the Pd(II) losses from the organic phase. The amino acid extraction distribution results were correlated with the previous parameters, lipophilicity and polarity and it was found that such amino acid properties can explain them, except for Phe and Trp. In the case of these, an extra interaction with the carrier, over the prediction, is observed because of the aromatic structure of both, the carrier and these amino acids.

LM experiments with mixtures of amino acids with similar structures were performed. The behavior of the three aromatic amino acids (Trp, Phe and Tyr) in a SLM at different feed aqueous pH was correlated with the distribution results. Also the recovery of the homologous series of the aliphatic amino acids (Gly, Ala, Val and Leu) was explained by the distribution mentioned results. So, the behavior of the amino acids in the liquid-liquid distribution process can be used to predict the performance of the transport through supported liquid membranes (SLM) containing the same carrier. The amino acid higher distributed in the liquid-liquid system has the higher flux in SLM and interferes the transport of the rest of amino acids.

Meanwhile, it has been also demonstrated that the selectivity of the designed LM depends also on the interaction of the molecule to be transported through the LM with the environment of the reaction center.

In the same concern to demonstrate the influence of the media in the amino acid transport, the effect of immobilizing a proper carrier in the new Activated Composite Membranes (ACM) was studied. The well known LM system containing bis-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid (DEHPA) to transport aromatic amino acids was implemented to such ACM membranes.

The ACM containing DEHPA and prepared according to a previously established procedure, were used to experimentally determine their behavior for the transport of Phenylalanine (Phe) that was used as target amino acid. A general characterization of the Phe transport through DEHPA-ACM membranes including the existence of facilitated counter transport, reproducibility and the effect of buffering the feed solution, has been performed prior to a systematic study of the influence of some chemical transport parameters. Afterwards, it was determined the more convenient initial Phe concentration to monitor the transport and a solution 0.5mM of Phe was selected. Different nature and concentrations of the stripping agent, and also the pH of the feed solution were optimized. The HCl acid was demonstrated to be the best receiving media, over HNO₃ and H₂SO₄. The higher the concentration of acid used the faster was the transport, so a 2M solution was selected. About the feed phase, an increase of the pH from 0.5 to 3 induced an increase in the rate of transport of Phe that was stabilized at higher pH values. The use of NaCl in the feed phase is necessary to maintain the same ionic strength between both aqueous solutions, although not important differences were detected in absence of this salt (NaCl). Also, the influence of the DEHPA concentration in the casting solution used to prepare the membrane is established. It is found that the membrane phase controls the rate transport up to a DEHPA concentration of 1200mM. Finally, although the affinity of the aromatic amino acids Phenylalanine, Tryptophan (Trp) and Tyrosine (Tyr) for DEHPA is in the order Phe»Trp>Tyr, the selectivity of the DEHPA-ACM was found to be Trp>Phe>Tyr, probably because of the interaction between Trp and the carrier and between Trp and the groups of the membrane structure (amide or not reacted amine).

The last concept applied was the use of chiral selectors to accomplish for an enantioselective transport. In this concern, the enantiomeric separation of Mandelic acid Phenylglycine was achieved by using a bulk liquid membrane containing Cinchonidine as a

Summary

chiral carrier ($\alpha = 1.5$ and 0.9 respectively). The transport of the respective enantiomers through a liquid membrane has been characterized, by using Mandelic acid as target analyte. Different parameters were checked. The presence of a modifier as decanol added to the dodecane membrane phase containing cinchonidine was investigated. It was found that, even though with not the best transport rate a higher enantioselective separation was achieved for a mixture 1:1 of decanol and dodecane. Another important parameter in these membranes studied is the initial ratio between the carrier in the LM phase and the analyte in the feed phase. Different ratios from 0.2 to 3 (cinchonidine : mandelic acid) were assayed obtaining the best results for the value of 0.5. The pH of the aqueous solutions (feed and receiving) has also an important role in the enantioseparation, so the speciation of the carrier and the analyte can change depending on this parameter, permitting or avoiding their selective interaction. In this point, it was characterized the distribution of both, the carrier and the analyte at different aqueous pH, and it was established to get the proper interaction between both at a pH below the first pK_a (5.8) of the cinchonidine.

To better characterize the interaction of the membrane solvent in the selectivity, the effect of changing from dodecane-decanol to the more solvating chloroform was considered. It was demonstrated that the use of a more solvating agent produces a decrease of the interaction analyte – chiral carrier, so a bigger amount of carrier is necessary to have a similar selectivity (ratio carrier:analyte of 2).

Also to characterize the enantioselective interaction established between the analyte and the carrier two molecules very similar to Mandelic acid were assayed, Phenylglycine and Phenylalanine. The former was also transported enantioselectively, but not the last one, demonstrating the importance of the different interactions that can be established between the carrier and the analyte, and the spatial disposition and separation of the active or inactive groups of such enantiomers.

Capítol 1

Introducció General

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

Sovint, la necessitat de fer servir processos de separació en la producció industrial explica la major part dels costos de fabricació d'algunes substàncies pures ¹. Des de fa molt és sabut que existeix una relació directa entre els preus de mercat de molts productes i llurs concentracions a les mescles en que els trobem. Com es pot veure a la **Figura 1**, ja al 1959 era palesa aquesta relació.

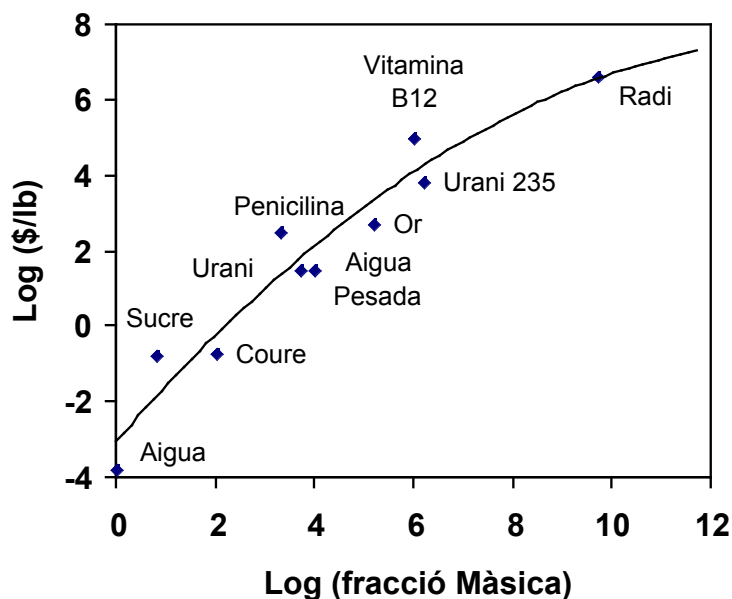


Figura 1.- Relació entre el valor de les substàncies pures i la seva concentració en les mescles en que els trobem ¹.

Però, què és una separació? En termes físico-químics, pot definir-se com una operació que permet transformar una mescla en dues o més fraccions, on cadascuna conté diferents proporcions relatives dels components presents a la mescla original ². Un sistema de separació és, doncs, un

dispositiu o una combinació de dispositius que permeten dur a terme una separació ³.

Les separacions es poden diferenciar en dues grans categories, preparativa i analítica ⁴. La separació preparativa tradicional produeix, generalment en mode continu o a gran escala, elements purificats per al seu ús en medicaments, combustibles, metalls, a la síntesi química o en productes pel consum humà o industrial. Actualment, però, existeixen també separacions preparatives en menor escala, per exemple, per a la obtenció de molt petites quantitats de producte. Generalment es tracta de productes biotecnològics (proteïnes, hormones...), d'un molt alt valor afegit. En qualsevol cas, la finalitat més freqüent de les separacions preparatives és la reducció o eliminació de contaminants de baix nivell en compostos amb valor afegit.

Les separacions analítiques, en canvi, pretenen obtenir informació del mateix procés de separació o bé de mesures posteriors, que només després de la separació són valuoses. És a dir, un mètode de separació prou selectiu ens evitarà utilitzar un mètode de mesura molt específic. La tria d'un mètode de separació acostuma a estar condicionada per la quantitat de mostra existent, la seva simplicitat i selectivitat, la resolució requerida i l'aplicabilitat del mètode ⁵.

Totes les separacions prenen avantatge de les diferències en les propietats físico-químiques de les substàncies que es volen separar ⁶: volatilitat, solubilitat, coeficient de partició, equilibri de bescanvi, activitat superficial, geometria molecular, electromigració, energia cinètica molecular, etc. d'aquí la seva gran varietat. Així, són diferents les tècniques de separació existents que podem anomenar: destil·lació, extracció en dissolvent, cromatografia, electroforesi, bescanvi iònic, exclusió iònica, diàlisi, precipitació, coprecipitació, adsorció, flotació, cristal·lització, electrodeposició, mètodes biològics, i, d'entre ells, cal esmentar la separació amb membranes, que destaca per la seva simplicitat

1.1. MEMBRANES

Una membrana és una barrera, de caràcter homogeni o heterogeni, permeable o semipermeable a certes espècies i que separa dues fases^{7,8}. Aquesta barrera controla les velocitats relatives de transport de varies espècies al seu través i per tant ens dona un producte reduït en certs components i incrementat en d'altres.

Les membranes són emprades en aplicacions molt diverses, però són els processos de separació els que les utilitzen d'una forma més habitual. D'altra banda, en els darrers trenta anys molts processos de separació han estat actualitzats a les indústries per la introducció de les membranes, sobre tot membranes sòlides poroses^{7,9}. A la **Taula 1** es poden veure alguns dels processos de separació que es poden realitzar amb membranes.⁸

Treballar amb la tecnologia de membranes presenta una sèrie d'avantatges que es poden resumir en que¹⁰:

- La separació es pot dur a terme de forma contínua
- El consum d'energia acostuma a ser petit
- Són processos fàcilment combinables amb d'altres processos de separació
- Es poden emprar condicions poc dràstiques per a dur-les a terme
- L'escalat dels processos és fàcil
- Les propietats de les membranes es poden ajustar
- No cal emprar additius

També existeixen alguns inconvenients, com són:

- La polarització de concentració i el bloqueig de la membrana
- La curta vida de les membranes
- Generalment la baixa selectivitat

Els materials dels que estan fetes les membranes són tant variats com les seves aplicacions, pel que la seva classificació és difícil. Una classificació genèrica podria ser en membranes biològiques (totes les cèl·lules vives

estan constituïdes per membranes) i membranes sintètiques. En aquestes tenen lloc multitud de transferències de massa, que poden ocórrer per simple difusió o mitjançant un transportador. Aquests transportadors generalment són proteïnes, antibiòtics o altres substàncies naturals que, mitjançant algun tipus de reconeixement molecular, seleccionen el substrat desitjat i el transporten d'una banda a l'altra de la membrana, sent reutilitzats infinitat de vegades. Un exemple excel·lent de transportadors biològics són les anomenades bombes de sodi-potassi, de calci o de protons ¹¹. Cal destacar el cas particular dels liposomes i les vesícules (membranes sintètiques que mimetitzen les biològiques), que estan experimentant un gran augment en el seu ús en camps com la medicina, la biomedicina i la farmàcia, així com, darrerament en d'altres menys restrictius com la indústria dels detergents o la indústria alimentària ¹². Dintre de les membranes sintètiques, podem distingir-ne dos grans grups: inorgàniques i orgàniques. Les membranes inorgàniques, malgrat que presenten una gran estabilitat tèrmica, mecànica i química, no han estat emprades molt profusament. En distingim tres tipus segons el material usat: membranes ceràmiques, de vidre i metàl·liques. Les primeres destaquen pel seu antic ús en el procés d'enriquiment de l'hexafluorur d'urani (²³⁵U). Actualment les aplicacions de les membranes ceràmiques se centren en processos de filtració i ultrafiltració, separació de gasos i separació d'isòtops.⁹ Les membranes orgàniques s'agrupen en membranes sòlides (membranes polimèriques) i membranes líquides.

Taula 1.- **Processos de separació més comuns realitzats amb membranes a la indústria**⁸

Procés de Separació	Força Impulsora	Aplicació
Microfiltració	Pressió hidrostàtica	Aclarit, Filtració Estèril
Ultrafiltració	Pressió hidrostàtica	Separació de Solucions Macromoleculares
Nanofiltració	Pressió hidrostàtica	Separació de petits compostos orgànics i determinades sals en solució
Osmosi Inversa	Pressió hidrostàtica	Separació de microsolutos i sals en solució
Permeació de Gasos	Pressió hidrostàtica i Gradient de concentració	Separació de mescles de gasos
Diàlisi	Gradient de concentració	Separació de petits compostos orgànics i determinades sals de macromolècules en solució
Pervaporació	Gradient de concentració i Pressió de vapor	Separació de mescles de líquids volàtils
Permeació de Vapors	Gradient de concentració	Separació de vapors volàtils de gasos i vapors
Destil·lació amb Membranes	Temperatura	Separació d'aigua de soluts no volàtils
Electrodiàlisi	Potencial elèctric	Separació d'ions d'aigua i de soluts no iònics
Electrofiltració	Potencial elèctric	Dessecació de solucions de sòlids en suspensió
Membranes Líquides	Gradient de concentració i/o Reacció química	Separació d'ions i soluts de solucions aquoses

1.2. MEMBRANES LÍQUIDES

Les membranes líquides són aquelles membranes que es troben en fase líquida. Com a membrana, al seu través tenen lloc transferències de massa selectives de gasos, ions o molècules via processos de transport o permeació. La característica més rellevant pel seu estat, líquid, és la velocitat a que tenen lloc els processos de transferència de massa involucrats al seu través, en comparació a la resta de membranes. Aquests es troben bàsicament controlats per fenòmens de permeació, dissolució o difusió, i només caldrà una petita aportació energètica externa (agitació, bombeig...) per ser duts a terme. Aquestes atractives característiques han fet que molts estudis hagin estat endegats per tal de trobar solució a problemes específics de les separacions o a millorar processos de separació establerts.

L'ús de transportadors o mediadors, una mena de catalitzadors del transport, que només són solubles a la membrana líquida, augmenta encara més aquesta efectivitat degut sobre tot a la major selectivitat que produeixen les interaccions específiques i reversibles o els processos de complexació entre aquestes molècules transportadores i el substrat a transportar. Aquest fet obre la porta del transport facilitat i per això s'han realitzat grans esforços per trobar nous i efectius transportadors per membranes líquides ¹³.

1.2.1. Tipus de transport

Els processos de transport en una membrana líquida els podem classificar segons tinguin lloc en presència o no d'un transportador (Figura 2). Així parlem de transport *no facilitat* si no intervé un transportador, és a dir, que té lloc per simple difusió del substrat (esquema 1). Igualment parlem de *transport facilitat* si hi ha una molècula (C) a la membrana amb la que interacciona l'anàlit i que intervé en el seu transport. Dintre d'aquesta

classificació distingim dues formes de transport facilitat, el *no acoblat* i l'*acoblat*. En el primer sols l'analit (A) és ajudat a travessar la membrana (esquema 2), mentre que al darrer el transport de l'analit té lloc al mateix temps que el transport d'un segon substrat (B). Segons el sentit relatiu del transport d'aquests dos analits, parlem de *cotransport* (en el mateix sentit, esquema 3) o de *contratransport* (en sentit oposat, esquema 4).

El transport acoblat té la particularitat de permetre el transport en contra del gradient químic del nostre analit (A). El transport té lloc mentre el segon analit (B) sigui transportat gràcies al seu propi gradient químic. Això fa que un cop hem igualat el gradient químic del nostre analit (A) als dos costats de la membrana, continuem tenint transport d'aquest, sent un dels objectius a assolir en un bon sistema de separació.

1.2.2. Configuracions de membranes líquides

Els estudis de membranes líquides sintètiques duts a terme fins ara s'han realitzat majoritàriament en tres configuracions diferents amb diferents formats^{13,14} (**Figura 3**):

- Membrana Líquida de Volum (MLV)
 - Format tipus U
 - Format tipus H
 - Format amb dos mòduls de fibres buides
- Membrana Líquida Suportada
 - Format pla (MLS plana)
 - Format en fibres buides (MLS-FB)
- Membrana Líquida d'Emulsió (MLE)

La configuració en *membrana de volum* és la més semblant a un procés d'extracció en dissolvent (extracció líquid-líquid). Tenim dues fases aquoses separades (o connectades) per una fase orgànica. Segons sigui la densitat

d'aquesta fase orgànica la configuració tindrà una disposició en U ($\text{densitat}_{\text{org}} > \text{densitat}_{\text{aigua}}$) (**Figura 3a**) o en H ($\text{densitat}_{\text{org}} < \text{densitat}_{\text{aigua}}$) (**Figura 3b**). A la fase orgànica es solubilitza el transportador i totes tres fases són agitadaes mecànicament. Un dels avantatges d'aquest sistema és que ens permet treballar amb processos en que es formin complexes poc solubles durant el transport. Així mateix, podem treballar en la disposició en U amb dissolvents volàtils, els quals es perdrien ràpidament en altres sistemes, sobre tot contenint menor quantitat de dissolvent. Les configuracions de membrana de volum, són molt útils per a realitzar estudis de caracterització i modelització dels processos de separació en sistemes amb transportadors selectius, però no en separacions a gran escala.

Un cas particular de les membranes líquides de volum és la *membrana líquida amb dos mòduls de fibres buides* (**Figura 3c**), per on circulen les fases de càrrega i descàrrega submergits en la fase orgànica, va ser dissenyada per minimitzar les relacions de volums orgànic i aquós però obtenint velocitats de transport menys elevades que en els sistemes suportats. En aquest cas, les fibres buides fan de separadors de la membrana de volum de les fases de càrrega i de descàrrega. Això ens permet l'ús de dissolvents orgànics i transportadors menys hidròfobs. També ens permet l'addició fàcil de transportador durant el procés de transport. A part dels pros i contres dels sistemes suportats en fibres buides, en aquest cas tenim una major estabilitat de la membrana, donat el seu gran volum. Aquest major volum genera la necessitat de tenir una bona agitació a la fase orgànica. També es presenta un alentiment del transport que es produeix en afegir noves interfícies de bescanvi.