

Separarea plumbului din medii apoase printr-un procedeu membranar cu membrană lichidă

EMIL GHEORGHE, LUMINIȚA BARBU, CONSTANTIN LUCA*

Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Ținșa Materialelor, Catedra de Chimie Analitică și Analiză Instrumentală, Str. Polizu, Nr.1, 011061, București România

This work presents two versions of the Pb^{2+} separation method from aqueous phases through a membrane separation process with a liquid membrane of chloroform. The selectivity for Pb^{2+} , in both ways, results from the presence in the membrane of macrocycle carrier benzo 18-crown-6. In the first one, yields higher than 90% are assured through coupling with the co-transported picrate anion involved in proton transfer process which provides the necessary energy for a pH gradient active transport mechanism. This mechanism requires a high acidity level of the aqueous receiving phase ($pH = 2$). In the second version, which is based on the same membrane system, we use $P_2O_7^{4-}$ anion as a complexing agent in the receiving phase, but the anion doesn't disturb the transport mechanism and the yield at $pH = 2$ in receiving phase; at $pH = 11$ the mechanism is completely changed and the yield tends to 90% again. The pyrophosphate anion has a high complexing effect for Pb^{2+} and the complex formed at the membrane-receiving phase interface diffuses in the receiving phase. In both versions, the transport of Pb^{2+} is an active process and it takes place in a reversed way versus the concentration gradient. It is important to note that Cd^{2+} is characterized by a very small transport yield, in comparison with Pb^{2+} which is weakly complexed by both carriers benzo 18-crown-6 and pyrophosphate anion. Both versions of this lead separation method are carried out in a double jet liquid membrane set-up which permits to operate in continuous working conditions.

Keywords: membrane separation, liquid membrane, macrocycle carrier, benzo 18-crown-6, Pb^{2+} , Cd^{2+} , pyrophosphate anion

Transportul selectiv al cationilor metalelor grele dintr-o fază apoasă donoare într-o fază apoasă acceptoare traversând o membrană lichidă, constituie o cale atrăgătoare pentru diverse aplicații de ordin analitic ca de exemplu procedee de separare și/sau preconcentrare, adesea premergătoare metodelor de determinare a acestor metale [1,2]. În domeniul protecției mediului, tehnicile membranare reprezintă de asemenea căi alternative de realizare a unor procedee de tratare a apelor poluate cu metale grele și de recuperare a acestora [3,4].

Fenomenul fundamental în transportul membranar al unui solut (moleculă sau ion) este difuzia, fenomen fizic spontan care se produce fără consum de energie și decurge în sensul descrescător al gradientului de concentrație sau de potențial chimic al acestui solut până la atingerea unei stări de echilibru între fazele terminale ale sistemului membranar. Evident, acest fenomen se produce numai dacă fazele terminale ale sistemului (faza donoare sau sursă (FS) și faza receptoare (FR)) sunt separate printr-o membrană permeabilă pentru solutul care urmează a fi transportat.

Un astfel de sistem membranar, în care transportul este pur difuzional și deci pasiv, este deficitar atât din punct de vedere al selectivității cât și al randamentului de transport. Aceste deficiențe pot fi depășite prin:

- introducerea în membrană a unui transportor specific, care prin complexarea solutului asigură un transport difuzional facilitat prin care se realizează o separare selectivă a solutului;

- cuplarea la mecanismul de transport difuzional facilitat, a unei surse de energie care să facă transportul activ [5], adică în sens invers gradientului de concentrație (din

soluția hipotonică (FS) către soluția hipertonică (FR)). În acest caz, procesul de acumulare a solutului în FR continuând și după starea isotonică de echilibru, se asigură creșterea vitezelor și randamentelor de transport.

Sursa de energie necesară mecanismului de transport activ poate fi:

- a) o reacție exoenergetică cuplată cu reacția de complexare-decomplexare a solutului de către transportor, când mecanismul realizat este un transport activ primar;

- b) disiparea unui alt gradient de concentrație, produs el însuși printr-un transport activ primar, când se realizează un transport activ secundar.

Într-o lucrare precedentă [6] a fost testată posibilitatea transportului cationilor de Pb^{2+} din medii apoase printr-o membrană lichidă de cloroform cu mecanism de transport pasiv, facilitat de ligandul macrociclic benzo 18-coroană-6. S-a observat, cu acest prilej, că prezența anionului picrat în FS a sistemului membranar permite cuplarea unui cotransport de protoni, furnizor al energiei necesare pentru transformarea mecanismului de transport pasiv al cationilor Pb^{2+} într-un mecanism de transport activ.

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele obținute pentru elucidarea mecanismelor de transport al cationilor Pb^{2+} facilitat de transportorul benzo 18-coroană-6 în membrana de cloroform și condițiile experimentale de optimizare a procesului prin cuplarea de reacții cu transfer de protoni sau transfer de ligand, capabile să asigure un transport activ. Selectivitatea transportorului benzo 18-coroană-6 pentru cationul de Pb^{2+} în raport cu cationul de Cd^{2+} , poate permite separarea celor doi cationi printr-o tehnică membranară.

* email: c_luca@chim.upb.ro

Partea experimentală

Sistemul membranar folosit este o variantă de tip “dublă jet” a cărei construcție a fost descrisă într-o lucrare anterioară [6]. În acest sistem, solventul membranar (cloroform) aflat într-un permeator de oțel V2A este străbătut de FS și FR prin dispersarea ascendentă a acestora în formă de picături în zone distincte ale permeatorului. Volumul picăturilor și deci suprafața eficientă de contact între faze, precum și debitul celor două faze apoase mobile, au fost menținute la valori egale și constante pentru FS și FR. În acest scop, s-a lucrat cu capilare de sticlă cu diametrul de 0,25 mm și o înălțime a coloanei hidrostatice de 350 mm pentru ambele faze apoase mobile. În toate experimentele, volumul membranei de cloroform a fost de 75 mL iar volumele fazei sursă și a fazei receptoare au fost fiecare de câte 150 mL. În aceste condiții de operare în sistemul membranar, experimentele de transport al plumbului au fost evaluate după 6 h și după 8 h din momentul începerii circulației fazelor mobile (FS și FR) prin membrană. După 8 h, creșterea randamentelor de transport este prea mică pentru a justifica o continuare a procesului. Toate experimentele au fost efectuate la temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Compoziția fazelor

Faza sursă – soluție apoasă de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sau de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de concentrație $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ și acid picric de concentrație $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Faza receptoare – soluție apoasă cu valori ale pH-ului între 1 și 13 reglat cu soluții de HCl și de LiOH de concentrații cunoscute, sau soluție apoasă de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de concentrație $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la diverse valori ale pH-ului, relegate ca mai sus.

Faza membrană – soluție de transportor benzo-18-coroană-6 de concentrație $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ în cloroform.

Reactivi. Azotații de plumb și de cadmiu, pirofosfatul de sodiu, acidul picric, acidul azotic, acidul clorhidric, hidroxidul de litiu, cloroformul și benzo 18-coroană-6 au fost de puritate analitică și proveniență Merck, folosiți fără purificări prealabile.

Determinările analitice de plumb și de cadmiu în soluțiile inițiale și în fazele sistemului membranar au fost efectuate prin FAAS cu un spectrometru de absorbție atomică Unicam SOLAAR 969, echipat cu arzător pentru flacără aer-acetilenă, lămpi tip HCL ca surse de emisie pentru Pb și Cd și lampă de deuteriu pentru corecția de fond. Soluțiile standard de Pb și de Cd cu concentrația de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ au fost de proveniență Merck. Din aceste soluții au fost preparate soluții standard de lucru prin diluări corespunzătoare cu apă bidistilată, la care s-a adăugat acid azotic 60%, extrapur, până la o concentrație finală de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ acid azotic.

În determinările de plumb și cadmiu prin FAAS s-a lucrat la lungimile de undă 217 nm, respectiv 228,8 nm, iar domeniul de liniaritate a fost între 0-6 ppm.

Rezultate și discuții

Experimentele de transport au avut următoarele obiective:

- *experimentul 1*, determinarea randamentelor de transport al plumbului, facilitat de transportorul benzo 18 coroană-6 sub influența unui co-transport al anionului picric, controlat de un gradient de pH între fazele terminale ale sistemului membranar;

- *experimentul 2*, determinarea randamentelor de transport al plumbului în condițiile experimentului 1 sub influența prezenței în FR a agentului complexant $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$,

apreciat a optimiza randamentele de transport prin complexarea cationilor Pb^{2+} în FR;

- *experimentul 3*, comportarea cadmiului în sistemul membranar studiat, în condițiile experimentului 2.

Rezultatele acestor trei experimente au condus la elucidarea mecanismelor de transport activ care permit stabilirea condițiilor experimentale de optimizare a procesului de transport al plumbului și al procedurii membranar de separare a plumbului de cadmiu.

Experimentul 1. Au fost determinate randamentele de transport al plumbului la valori ale pH-ului în FR, între 1 și 13. Concentrațiile de plumb în FS și în FR, determinate prin spectrometrie de absorbție atomică, au permis calculul randamentelor de transport definite ca procentul de plumb acumulat în FR după 6 și respectiv 8 ore. Rezultatele acestui experiment sunt date în tabelul 1, din care se pot observa următoarele:

- randamentul de transport al plumbului în FR are valori mari și dependente de pH în domeniu acid și valori mai mici și practic independente de pH în mediu bazic;

- cantitatea de plumb rămasă în FS este foarte mică, comparativ cu cantitatea din FR; aceasta cantitate de plumb depinde în mod însemnat de pH-ul FR în domeniu acid; rămânând apoi practic constantă în domeniu bazic de pH;

- în mod asemănător, în membrană rămân practic cantități mici de plumb, dependente de pH în mediu acid din FR și foarte puțin dependente de pH în mediu bazic;

- randamentul optim de transport al plumbului a fost de 92% pentru 8 h, la $\text{pH} = 2$ în FR, când în FS mai rămân sub 4% plumb, iar în membrană ~ 4%.

Pe baza acestor rezultate și a compoziției celor trei faze ale sistemului membranar (fig. 1) se stabilesc echilibrele chimice și de repartizare care se produc la interfețe și concură la formarea complexului supramolecular, pereche de ioni,



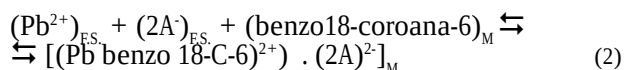
complex care asigură transportul cationilor Pb^{2+} prin membrană.

În faza sursă (FS), acidul picric (HA), un acid de tărie medie cu constanta de aciditate $K_a = 10^{-2,3}$ [7], este predominant transformat în baza sa conjugată, anionul picricat (A^-), conform echilibrului:



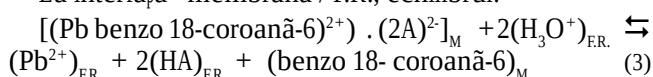
La concentrația de $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA, anionul A^- se formează în FS, în proporție de ~ 70%, deci într-o concentrație suficientă să asigure formarea complexului supramolecular, care asigură transportul plumbului prin membrană (echilibrul 2).

La interfața FS / membrană, are loc formarea complexului supramolecular, pereche de ioni, conform echilibrului,



Complexul supramolecular format, difuzează apoi prin membrana de cloroform către interfața cu faza receptoare (FR)

La interfața membrană / FR., echilibrul:



Tabelul 1

RANDAMENTELE DE TRANSPORT ALE PLUMBULUI (% Pb în FR) ÎN FUNCȚIE DE pH-UL FAZEI RECEPTOARE

pH în FR	Plumb conținut în fazele sistemului după 6 ore					Plumb conținut în fazele sistemului după 8 ore				
	FS		FR		Mem- brană	FS		FR		Mem- brană
	mg·L ⁻¹	%	mg·L ⁻¹	%	%	mg·L ⁻¹	%	mg·L ⁻¹	%	%
1	10,51	46,81	9,83	43,78	9,41	6,58	29,31	14,21	63,29	7,40
2	1,71	7,61	19,43	86,54	5,85	0,73	3,25	20,73	92,34	4,41
3	4,69	20,89	16,54	73,67	5,44	4,65	20,71	16,94	75,45	3,84
5	5,92	26,37	14,22	63,34	10,24	5,85	26,06	15,08	67,17	6,77
7	6,59	29,35	13,07	58,22	12,43	7,14	31,50	13,34	59,42	8,78
9	6,40	28,51	12,71	56,61	14,88	6,17	27,48	12,91	57,51	15,01
11	6,23	27,75	12,31	54,83	17,42	5,36	23,88	12,52	55,77	20,35
12	6,01	26,72	11,94	53,18	20,10	4,88	21,74	12,12	53,99	24,27
13	5,74	25,56	11,71	52,16	22,28	4,22	18,79	11,90	53,00	28,21

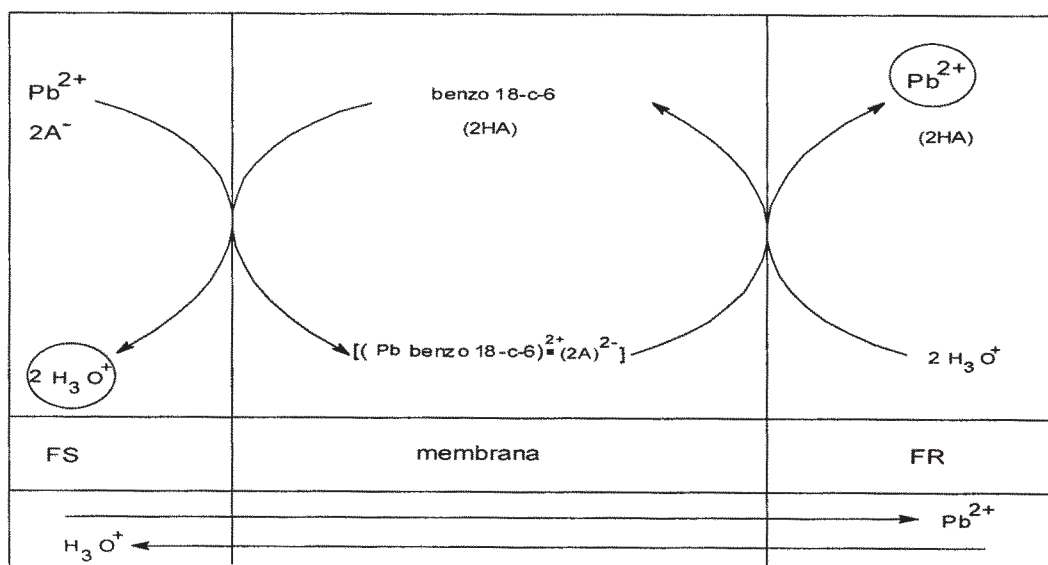
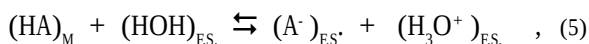
(C_{Pb}) în FS inițial = 22,45 mg L⁻¹

Fig.1. Schema funcțională a mecanismului de transport activ al plumbului, facilitat de transportorul benzo 18-corona-6 și cuplat cu un contra-transport de ioni hidraniu prin intermediul anionului picric (A⁻).

este asistat de aciditatea fazei receptoare care produce transformarea anionului picric (A⁻) în acid picric conjugat (HA) (conform unui echilibru de tip (1) deplasat către stânga) și ca atare complexul supramolecular fiind descompus, cationul Pb²⁺ părăsește membrana și trece în FR. Acidul picric format conform echilibrului (3) se repartizează între membrană și FR pe baza echilibrului (4),



Printr-o cinetică de retur, acidul picric (HA) difuzează prin membrană către FS, unde are loc echilibrul,



reluând astfel procesul de transport activ conform mecanismului rezultat din schema funcțională a sistemului membranar (fig. 1).

Mecanismul de transport activ, care însumează echilibrele (1) la (5) este prezentat schematic în figura 1. Acest mecanism este validat de ordinea crescătoare a randamentelor de transport al plumbului cu micșorarea pH-ului în FR, ajungând la o valoare optimă la pH=2. Această concluzie este susținută de faptul că la pH=2 anionul picric (A⁻) din complexul supramolecular este neutralizat la acid picric, fapt ce destabilizează complexul și eliberează cationul Pb²⁺ care trece astfel în FR. Din

diagrama de speciație chimică $\alpha_c = f(pH)$ a cuplului acid picric-anion picric (fig. 2.) în care:

$$\alpha_c = [H_c A^{(n-c)}] / C_{HnA},$$

$$a_o = [A^-] / C_{HA} = 1 / (1 + 10^{pK_a - pH})$$

$$a_1 = [HA] / C_{HA} = 1 / (1 + 10^{pH - pK_a})$$

se poate vedea că la pH=2, anionul picric este transformat în proporție de peste 70% în acid picric. Randamentele de transport al plumbului sunt din ce în ce mai mari când aciditatea crește în FR, ajungând la o valoare maximă la pH=2, de 86% (după 6 h) și de 92% (după 8 h). Scăderea randamentului la pH=1 se poate explica prin protonarea la atomii de oxigen din macrociclu transportorului, fapt care împiedică complexarea plumbului în interiorul cavității acestuia.

În concluzie, mecanismul de transport al plumbului în sistemul membranar studiat în experimentul 1 este un mecanism de transport activ primar, deoarece echilibrul de complexare – decomplexare a plumbului de către transportorul macrociclic benzo 18-corona-6 este cuplat cu echilibrul cu transfer de protoni (1), echilibru care induce un contra-transport de ioni hidraniu.

Experimentul 2. Au fost determinate randamentele de transport al plumbului în condițiile experimentului 1, introducând în FR agentul complexant $P_2O_7^{4-}$, apreciat a

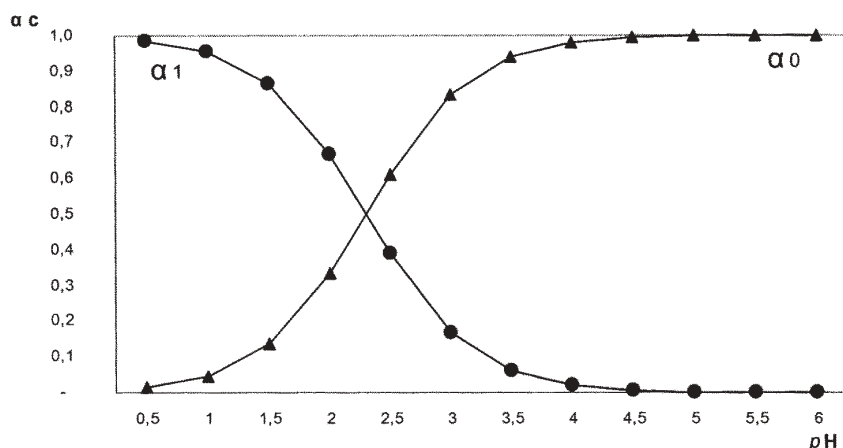


Fig.2. Diagrama de speciație chimică $\alpha_c = f(pH)$ a cuplului acid picric – anion picrat.

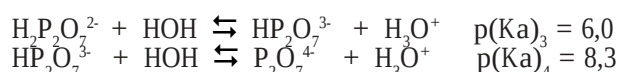
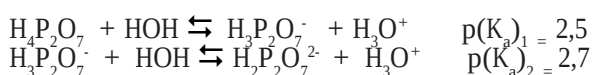
optimiza randamentele de transport prin complexarea cationilor Pb^{2+} la interfața membrană / FR, urmată de difuzia complexului format în FR. Rezultatele acestui experiment sunt prezentate în tabelul 2 din care rezultă următoarele observații:

- comparativ cu experimentul 1, în experimentul 2 transportul plumbului este similar în mediu acid, cu o valoare optimă la $pH=2$ și net diferit în mediu bazic, unde randamentele de transport ale plumbului cresc cu pH -ul fazei receptoare, ajungând pentru $pH=11$, la o valoare maximă de 82% (după 6 h) și de 87% (după 8 h);

- la valori ale pH -ului în FR cuprinse între 3 și 10, cantitatea de plumb în membrană este foarte mare, deși cantitatea de plumb rămasă în FS este foarte mică;

- o micorare dramatică a transportului se constată atât în mediu puternic acid ($pH=1$) cât și în mediu puternic bazic ($pH=12$).

Pentru a explica influența prezenței în FR a pirofosfatului, care în funcție de pH este transformat succesiv în acizii săi conjugați, au fost calculate și reprezentate grafic gradele de formare $\alpha_c = f(pH)$ prezentate în figura 4, sub forma diagramei de speciație chimică a acidului pirofosforic. În acest scop, au fost considerate echilibrele:



Valorile constantelor de aciditate, $p(K_a)_c = -\log(K_a)_c$ [8], au permis calculul gradelor de formare $\alpha_c = [H_cP_2O_7^{(4-c)-}] / C_p$, în care parantezele drepte [] reprezintă concentrațiile de echilibru ale acizilor succesivi de ordin $c=0$ la $c=4$, iar C_p este concentrația totală de $H_4P_2O_7$. Pe diagrama de speciație chimică (fig. 4) se poate vedea că la $pH = 2$ în FR va exista practic numai acid pirofosforic $H_4P_2O_7$, iar la $pH = 11$, va exista practic numai anionul $P_2O_7^{4-}$. În condițiile experimentului 2, adică în prezența anionului pirofosfat, transportul plumbului, pentru valori ale pH -ului fazei receptoare situate în domeniu acid, are loc printr-un mecanism de transport activ primar similar celui constatat și în experimentul 1 (fig. 1). În aceste condiții, pirofosfatul din FR nu are o influență semnificativă asupra mecanismului de transport, deoarece în domeniu acid, anionul $P_2O_7^{4-}$ este transformat în acizii săi conjugați, ajungând pentru $pH = 2$, la ultima treaptă de protonare, $H_4P_2O_7$, specie chimică care nu mai este un agent complexant (v. diagrama de speciație chimică a acidului pirofosforic din fig. 4).

Dacă pH -ul fazei receptoare este situat în mediu bazic, prezența anionului pirofosfat în această fază implică scoaterea cationilor Pb^{2+} din complexul $[(Pb \text{ benzo}18-$

Tabelul 2

RANDAMENTELE DE TRANSPORT AL PLUMBULUI (% Pb în FR) ÎN FUNCȚIE DE pH -UL FAZEI RECEPTOARE, ÎN PREZENȚĂ DE $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ANION $P_2O_7^{4-}$

pH în FR	Plumb conținut în fazele sistemului după 6 ore					Plumb conținut în fazele sistemului după 8 ore				
	FS		FR		Mem-brană	FS		FR		Mem-brană
	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	%	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	%		$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	%	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	%	
1	7,45	38,17	8,89	45,54	16,29	4,83	24,74	11,17	57,22	18,04
2	2,31	11,83	15,79	80,89	7,28	1,7	8,71	16,47	84,37	6,92
3	5,65	28,94	3,10	15,88	55,18	2,68	13,73	2,88	14,75	71,52
5	2,04	10,45	2,00	10,25	79,30	1,36	6,97	1,44	7,38	85,65
7	3,37	17,26	6,12	31,35	51,39	3,32	17,01	4,44	22,75	60,24
9	4,75	24,33	3,51	17,98	57,69	4,02	20,59	2,95	15,11	64,30
10	3,54	18,14	6,05	30,99	50,87	2,86	14,65	4,21	21,57	63,78
11	3,17	16,24	16,02	82,07	1,69	2,24	11,47	16,97	86,93	1,60
12	5,65	28,94	7,19	36,83	34,23	7,45	38,16	4,18	21,41	40,56

(C_{Pb}) în FS inițial = $19,52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

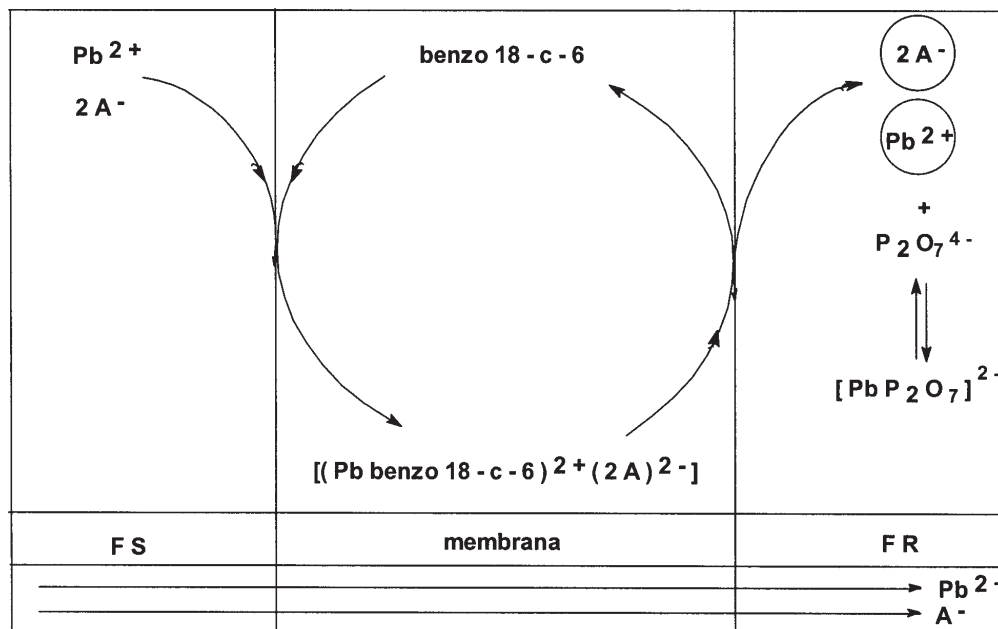


Fig. 3. Schema funcțională a mecanismului de transport activ al plumbului în mediu bazic, facilitat de transportorul benzo 18-coroană-6, cuplat cu un co-transport al anionului picrat și formarea pirofosfatului de plumb.

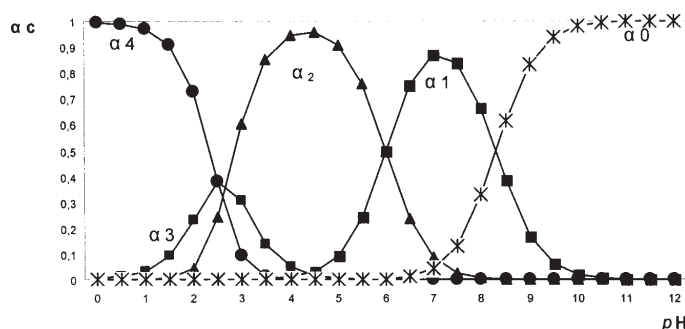


Fig. 4. Diagrama de speciație chimică $\alpha_c = f(pH)$ a acidului pirofosforic

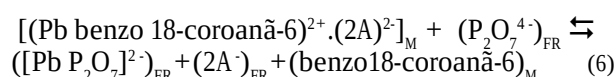
Tabelul 3

RANDAMENTELE DE TRANSPORT ALE CADMIULUI (% Cd ÎN FR) ÎN FUNCȚIE DE pH-UL FAZEI RECEPTOARE, ÎN PREZENȚĂ DE $P_2O_7^{4-}$ DE CONCENTRAȚIE $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pH în FR	Cadmium conținut în fazele sistemului după 6 ore					Cadmium conținut în fazele sistemului după 8 ore				
	FS		FR		Mem- brană	FS		FR		Mem- brană
	mg · L ⁻¹	%	mg · L ⁻¹	%		mg · L ⁻¹	%	mg · L ⁻¹	%	
2*	3,81	86,2	0,35	7,92	5,88	3,74	84,61	0,38	8,59	6,80
3*	3,81	86,2	0,379	8,57	5,23	3,83	86,65	0,397	8,98	4,37
5*	3,79	85,74	0,405	9,16	5,10	3,85	87,10	0,409	9,25	3,65
7**	10,29	92,28	0,497	4,45	3,27	10,30	92,37	0,518	4,64	2,99
11**	10,81	96,95	0,439	3,94	0,89	10,88	97,57	0,443	3,97	1,54
12**	10,37	93,00	0,437	3,92	3,08	10,28	92,19	0,479	4,29	2,52

* (C_{Cd}) în FS inițial = 4,42 mg L⁻¹, ** (C_{Cd}) în FS inițial = 11,15 mg L⁻¹

coroană-6)²⁺·(2A)²⁻] la interfața membrană / FR, conform echilibrului:



Pe baza echilibrului (6), se formează la interfață speciile chimice hidrofile $[PbP_2O_7]^{2-}$ și A^- (anion picrat), ambele difuzând apoi în FR, iar transportorul benzo18-c-6, specie lipofilă, nu va părăsi membrana difuzând către interfața cu FS pentru a relua un nou ciclu de transport. Astfel, locul echilibrului (3) din mecanismul de transport din mediu acid (fig. 1) este luat de echilibrul (6), angajând un nou cuplaj și deci un nou mecanism de transport activ al plumbului, pentru acest caz în mediu bazic, la pH=11. În

figura 3 este prezentată schema acestui mecanism de transport activ al plumbului în mediu bazic, transport facilitat de transportorul macrociclic benzo18-coroană-6, cuplat cu un co-transport de anioni picrat ca urmare a descompunerii complexului supramolecular $[(Pb \text{ benzo } 18 - \text{coroană} - 6)^{2+} \cdot (2A)^{2-}]$ prin complexarea cationului Pb^{2+} de către anionul $P_2O_7^{4-}$ la interfața membrană / FR.

Este de remarcat faptul că la valori ale pH-ului între 3 și 10, cantitatea de plumb rămasă în membrană este foarte mare, iar între fazele terminale ale sistemului membranal se stabilește o stare isotonică de echilibru (vezi conținuturile de plumb în fazele sistemului membranal din tabelul 2, după 8 h). Acest fapt dovedește că transportul plumbului în acest interval de pH este un transport pasiv, deoarece în acest interval nu se mai produc reacțiile de

echilibru (3) sau (6) care activează transportul la $pH=2$ și respectiv la $pH=11$.

Micorarea dramatică a randamentului de transport constatată la $pH<2$, este explicată ca și în cazul experimentului 1, prin protonarea transportorului la atomii de oxigen din cavitatea macrociclică. La $pH>11$, micșorarea randamentului este explicată prin prezența în FR a unei cantități foarte mari de cationi alcalini care blochează transportorul prin complexare. Deși pentru reglarea pH -ului în mediu bazic a fost folosit LiOH, deoarece cationul Li^+ este complexat foarte slab de benzo18-coroană-6, blocarea transportorului a fost totuși constatată la $pH=12$, deoarece concentrația ionilor de litiu a fost de 3 mii de ori mai mare în raport cu concentrația de Pb^{2+} .

Experimentul 3. În condițiile experimentului 2 a fost înlocuit plumbul cu cadmiu, metal des întâlnit alături de plumb în diverse ape poluate. Au fost determinate randamentele de transport al cadmiului în condiții experimentale similare experimentului 2. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3 din care se pot observa următoarele:

- randamentele de transport al cadmiului sunt foarte mici, indiferent pH -ul fazei receptoare;
- atât după 6 h cât și după 8 h, cadmiul se regăsește predominant în FS;
- în membrană, cantitatea de cadmiu regăsită în toate experimentele este foarte mică.

Aceste observații conduc la concluzia că stabilitatea unui eventual complex al cadmiului cu transportorul benzo18-coroană-6 este foarte mică și ca atare Cd^{2+} rămâne predominant în FS. De asemenea, stabilitatea complexelor de cadmiu cu anionul pirofosfat este mult mai mică comparativ cu stabilitatea complexelor similare ai plumbului și ca atare anionul pirofosfat nu activează transportul cadmiului, așa cum o face în cazul plumbului. Acest aspect este susținut de valorile constantelor de stabilitate ale pirofosfaților complexați de plumb și de cadmiu indicate în literatura de specialitate:

- pentru pirofosfații de Pb: $\log K_1 = 7,3$, $\log K_2 = 2,85$ [9]
- pentru pirofosfații de Cd: $\log K_1 = 4,0$, $\log K_2 = 2,30$ [10]

Transportul cadmiului în sistemul membranar reprezentat de experimentul 3 este deci un transport pasiv foarte slab cu randamente foarte mici chiar după 8 h, fapt care deschide posibilitatea separării din medii apoase a plumbului de cadmiu.

Concluzii

Lucrarea prezintă rezultatele unui studiu de optimizare a sistemului membranar cu membrană lichidă de cloroform în care transportorul macrociclic benzo18-coroană-6 facilitează selectiv transportul cationilor Pb^{2+} . Mecanismul de transport facilitat pasiv din acest sistem membranar a fost transformat în mecanism de transport activ primar, care a condus la două variante de separare din medii apoase a plumbului.

Într-o primă variantă, transportul pasiv al plumbului a fost activat prin cuplarea la echilibrul de complexare – decomplexare a plumbului de către transportorul macrociclic, a procesului cu transfer de protoni al cuplului anion picrat – acid picric asistat de un gradient de pH între fazele terminale ale sistemului membranar. Au fost obținute astfel randamente de transfer al plumbului de peste 90% pentru o valoare $pH=2$ a fazei receptoare a sistemului membranar.

În varianta a doua, transportul plumbului a fost activat prin cuplarea la mecanismul pasiv a unui echilibru de complexare a plumbului la interfața membrană – fază receptoare cu un agent complexant secundar și anume anionul pirofosfat. În această variantă, sistemul membranar a lucrat cu un nou mecanism de transport activ primar la $pH = 11$ în faza receptoare, mecanism care a condus la randamente mari de 87%. Prin micorarea pH -ului fazei receptoare până la $pH = 2$, sistemul membranar revine la mecanismul de transport activ asistat de echilibrul cu transfer de protoni al cuplului anion picrat – acid picric, cu randamente de transport de ordinul celor din prima variantă.

Ambele variante pot constitui procedee de separare și/sau concentrare a plumbului din diverse medii apoase.

În condițiile experimentale ale celor două variante, randamentul de transport al cationilor Cd^{2+} este foarte slab ca urmare a instabilității atât a complexului cadmiului cu transportorul macrociclic cât și a pirofosfatului complex de cadmiu, fapt care sugerează posibilitatea separării celor doi cationi.

Bibliografie

1. YOURD, E.R., TYSON, J.F. Canadian Journal of Chemistry, **81**, 10, 2003, p. 1061
2. LUCA, C., TANASE, I., JOSCEANU A-M. "Aplicații ale Chimiei Supramoleculare" Editura Tehnică, București, 1996
3. CANET, L., "Etude du mécanisme et de la cinétique du transport biomimétique de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée", These, Université de Montpellier 2, France, 1999 (Nr. 99MON2 0207)
4. LUCA, C., NECHIFOR, Gh., Science and Technology of Environmental Protection, **1**, 1, 1994, p.38
5. LUCA, C., "Influence of Metal Interactions on Mechanisms of Metal Transport Across Membranes" in Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids, Bioinorganic Chemistry, Vol. 2, Part 4, Edited by GUY BERTHON, Marcel Dekker, Inc. New York, 1995, p. 725
6. GHEORGHE, E., BARBU, L., NECHIFOR, Gh., LUCA, C., Rev. Chim.(București), **57**, 9, 2006, p. 940
7. BOBTELSKY, M., KERTES, S., Bull. Soc. Chim. France, 1955. p. 324
8. JOHANSSON, A., WANNINEN, E., Talanta, 1963, p. 769
9. COSTLEY, B. D., FARR, J. P. G., Chem. And Ind., 1968, p. 1435
10. HELLWEGE, H. E., SCHWEITZER, G. K., J. Inorg. Nuclear Chem. 1965, 27, p.99

Întrată în redacție: 5.03.2008