

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACEUTICAS



**“ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS
LANTÁNIDOS LIVIANOS, LANTANO, CERIO, PRASEODIMIO, NEODIMIO
Y SAMARIO MEDIANTE METODOLOGÍAS ALTERNATIVAS:
MEMBRANAS LÍQUIDAS Y NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
FUNCIONALIZADAS.”**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile
para optar al grado de Doctora en Química**

Por:

LORENA PAOLA MOLINA CALDERÓN

Directores de Tesis

PROF. FERNANDO VALENZUELA LOZANO

DR. CARLOS BASUALTO FLORES

SANTIAGO- CHILE

2019

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis presentada por la candidata:

LORENA PAOLA MOLINA CALDERÓN

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctora en Química, en el examen de defensa de Tesis rendido el día _____

Directores de Tesis:

Prof. Fernando Valenzuela lozano

Dr. Carlos Basualto Flores

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Pablo Araya (Presidente)

Dra. Maria Ines Toral

Dr. Marcelo Kogan

Dra. María Angelica Rubio

Mira profundamente la naturaleza

Y entonces comprenderás

Todo mejor

Albert Einstein...

AGRADECIMIENTOS

- Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de Becas de Doctorado Nacional 2012
- Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa Beca de Apoyo a la Realización de Tesis Doctoral 2013.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
INDICE GENERAL	II
INDICE DE TABLAS	VI
INDICE DE FIGURAS	VIII
ABREVIATURA	XI
RESUMEN	1
SUMARY	4

CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES..... **7**

1.1. INTRODUCCION	7
1.1.1. LOS ELEMENTOS TIERRAS RARAS, LANTÁNIDOS O LANTANOIDES.....	7
1.1.2. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN DE LOS ELEMENTOS LANTÁNIDOS.....	12
1.1.2.1. Extracción por solventes.....	12
1.1.2.2. Nuevas metodologías de separación.....	14
1.1.2.2.1. Membranas líquidas emulsificadas.....	14
1.1.2.2.2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas.....	15
1.2. PROYECTO DE TESIS	17
1.2.1. RESUMEN PROYECTO DE TESIS DOCTORAL	17
1.2.2. HIPÓTESIS.....	18
1.2.3. OBJETIVOS.....	18
1.2.3.1. Objetivo general.....	18
1.2.3.2. Objetivos específicos.....	18
1.2.4. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL.....	20
1.2.4.1. Reactivos.....	20
1.2.4.2. Equipos y materiales	22
1.2.4.3. Procedimientos	23

CAPITULO 2. ESPECIACION QUÍMICA Y EXTRACCION POR SOLVENTES DE LOS IONES

LANTANIDOS LIVIANOS..... **24**

2.1. INTRODUCCION	24
2.2. PARTE EXPERIMENTAL	27
2.2.1. EQUIPOS Y MATERIALES	27
2.2.2. PROCEDIMIENTOS	27
2.2.2.1. Especiación química de los iones lantánidos livianos en medios acuosos.....	27
2.2.2.2. Experimentos de extracción por solventes en <i>batch</i>	28
2.3. RESULTADOS Y DISCUSION	28
2.3.1. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE LOS IONES LANTÁNIDOS LIVIANOS A DISTINTOS PH.	29
2.3.1.1. Especiación en medio cloruro, nitrato y sulfato.....	29
2.3.1.2. Especiación en medio cloruro y nitrato.....	31
2.3.2. EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DE LOS IONES LANTÁNIDOS CON EXTRACTANTES ORGANOFOSFORADOS.	32
2.4. CONCLUSIONES (RESUMEN)	35

CAPITULO 3. MEMBRANAS LIQUIDAS EMULSIFICADAS	36
3.1. INTRODUCCION	36
3.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.2.1. REACTIVOS.....	41
3.2.2. EQUIPOS Y MATERIALES	42
3.2.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	43
3.2.3.1. Tensión Interfacial.....	43
3.2.3.2. Extracción y transferencia de los iones mediante membrana líquida emulsificada ...	43
3.2.3.2.1. Control de la estabilidad de la doble emulsión	45
3.3. RESULTADOS Y DISCUSION	46
3.3.1. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD INTERFACIAL DEL SPAN 80 Y LOS EXTRACTANTES ORGANOFOSFORADOS.	46
3.3.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA DOBLE EMULSIÓN.	48
3.3.2.1. Estabilidad de la emulsión doble en un sistema sin reacción química interfacial.	49
3.3.2.1.1. Estudios para la formación de una emulsión primaria estable.....	49
3.3.2.1.2. Estudios para la formulación de una emulsión doble estable.....	50
3.3.2.2. Estabilidad de la emulsión doble en un sistema con reacción química interfacial	53
3.3.2.2.1. Estudios para la formulación de una doble emulsión estable.....	54
3.3.2.2.2. Efecto del grado de reacción química interfacial en la formulación de emulsiones dobles	56
3.3.3. ESTUDIO DE RUPTURA DE LA EMULSIÓN <i>w/o</i> APLICANDO UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL ELÉCTRICO.....	59
3.3.4. TRANSFERENCIA DE LOS IONES LANTÁNIDOS A TRAVÉS DE MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIFICADAS	60
3.3.4.1. Extracción y transferencia de los iones lantánidos utilizando como extractante D2EHPA, CYANEX 301 y CYANEX 272.	62
3.3.4.2. Extracción y transferencia de los iones lantánidos con D2EHPA-CYANEX 272	67
3.3.4.3. Cinética de extracción y transferencia de los lantánidos utilizando como <i>carrier</i> CYANEX 272 y la mezcla D2EHPA-CYANEX 272.	69
3.3.4.3.1. Modelo Cinético de transferencia de masa de los iones lantánidos a través de MLE.	77
3.4. CONCLUSIONES (RESUMEN).....	86
CAPITULO 4. NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS	89
4.1. INTRODUCCION	89
4.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	95
4.2.1. REACTIVOS.....	95
4.2.2. EQUIPOS Y MATERIALES	96
4.2.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	98
4.2.3.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita	98
4.2.3.2. Síntesis de magnetita estabilizadas con oleico <i>in-situ</i>	99
4.2.3.3. Funcionalización de NPM-oleico con los tres extractantes ácidos organofosforados.	99
4.2.3.3.1. Saponificación del extractante ácido organofosforado.	99
4.2.3.3.2. Funcionalización de las NPM-oleico.....	99
4.2.3.3.3. Determinación del peso seco de los adsorbentes.....	100
4.2.3.4. Caracterización de las nanopartículas magnéticas sintetizadas	100

4.2.3.4.1.	Análisis del comportamiento magnético mediante VSM.....	100
4.2.3.4.2.	Determinación de tamaño y morfología mediante microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM).....	100
4.2.3.4.3.	Análisis de enlaces mediante de EDS	101
4.2.3.4.4.	Análisis de grupos funcionales por medio de FT-IR.....	101
4.2.3.4.5.	Análisis de estabilidad térmica (TGA)	101
4.2.3.4.6.	Determinación del Punto de Carga Cero	101
4.2.3.4.7.	Estimación del punto isoelectrico y estabilidad coloidal por medio del potencial Zeta	102
4.2.3.4.8.	Estabilidad química en función del pH.....	102
4.2.3.5.	Experimentos de adsorción con NPM funcionalizadas	102
4.2.3.5.1.	Cinética de adsorción	103
4.2.3.5.2.	Equilibrio de adsorción	104
4.2.3.6.	Experimentos de adsorción-desorción y reutilización.....	104
4.3.	RESULTADOS Y DISCUSION	105
4.3.1.	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.....	106
4.3.2.	SÍNTESIS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECUBIERTAS CON ÁCIDO OLEICO.....	107
4.3.3.	FUNCIONALIZACIÓN DE NPM-OLEICO CON LOS EXTRACTANTES ORGANOFOSFORADOS.....	110
4.3.3.1.	Estudio de solventes como medio de dispersión.	112
4.3.3.2.	Estudio de la cantidad óptima de extractante requerida	113
4.3.4.	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	115
4.3.4.1.	Análisis de tamaño de partícula y morfología mediante HR-TEM.....	115
4.3.4.2.	Análisis termo gravimétrico (TGA).....	117
4.3.4.3.	Análisis FT-IR.....	121
4.3.4.4.	Análisis EDS.....	125
4.3.4.5.	Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	127
4.3.4.6.	Determinación del punto de carga cero y el punto isoelectrico.	130
4.3.4.7.	Resistencia química de las NPM funcionalizadas a distintos pH.....	134
4.3.5.	ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE LOS IONES LANTÁNIDOS.....	136
4.3.5.1.	Efecto del pH en la adsorción.....	136
4.3.5.2.	Efecto de la fuerza iónica en la estabilidad coloidal y en la adsorción de los iones lantánidos.....	138
4.3.5.2.1.	Estabilidad coloidal en función de la fuerza iónica.....	138
4.3.5.2.2.	Adsorción de lantano en función de la fuerza iónica	140
4.3.5.3.	Efecto de la dosis de adsorbente	141
4.3.5.3.1.	Efecto de la dosis en la estabilidad de las NPM	141
4.3.5.3.2.	Efecto de la dosis en la capacidad de adsorción.....	143
4.3.5.4.	Cinética de adsorción.....	144
4.3.5.4.1.	Modelos cinéticos de adsorción.....	146
a)	Modelos de <i>pseudo</i> primer orden	146
b)	Modelo de <i>pseudo</i> segundo orden	147
4.3.5.5.	Equilibrio de adsorción.....	149
4.3.5.5.1.	Modelos de equilibrio de adsorción	152
a)	Modelo de Langmuir.....	154
b)	Modelo de Freundlich	155
c)	Modelo de Sips.....	156

d)	Modelo de Temkin	158
4.3.6.	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y REUTILIZACIÓN NPM FUNCIONALIZADAS.....	159
4.3.6.1.	Experimentos de desorción con diferentes medios de remoción.....	160
4.3.6.2.	Estudios de reutilización de las nanopartículas en ciclos sucesivos.....	162
4.4.	CONCLUSIONES (RESUMEN).....	166
 <u>CAPITULO 5. EVALUACIÓN DE LAS METODOLOGIAS MLE Y NPM FUNCIONALIZADAS..</u>		<u>168</u>
5.1.	INTRODUCCION	168
5.2.	COMPARACION ENTRE LAS METODOLOGIAS DE SEPARACIÓN Y PROYECCIÓN PARA FUTURAS APLICACIONES.....	169
5.2.1.	COMPARACIÓN DE LAS METODOLOGÍAS DE MLE Y NPM FUNCIONALIZADAS CON LA TECNOLOGÍA DE SX, EN BASE A LA EFICIENCIA REMOCIÓN Y RECOLECCIÓN FINAL DE IONES LANTÁNIDOS.....	169
5.2.2.	PROPUESTA DE UN PROCEDIMIENTO INTEGRADO PARA LA RECUPERACIÓN DE LANTÁNIDOS LIVIANOS DESDE SOLUCIONES DILUIDAS.....	172
5.3.	CONCLUSIONES Y FUTUROS OBJETIVOS	177
 <u>BIBLIOGRAFIA</u>		<u>178</u>
 <u>PUBLICACIONES Y TRABAJOS PRESENTADOS A CONGRESOS.....</u>		<u>186</u>
A)	PUBLICACIONES.....	186
B)	PRESENTACIONES A CONGRESOS MODALIDAD DE POSTER.....	187
 <u>ANEXO (1)</u>		<u>190</u>

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Configuración electrónica de los ETR neutros y trivalentes, estados de oxidación y radios iónicos (M^{+3}).....	9
Tabla 2. Porcentajes de extracción de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Sm(III) desde soluciones de alimentación sin <i>buffer</i> (s/b) y con <i>buffer</i> (c/b).....	33
Tabla 3. Condiciones de trabajo en los experimentos extracción y transferencia de los cinco elementos lantánidos.....	44
Tabla 4. Tensión interfacial para el sistema (<i>w/o</i>) (agua/kerosene) con extractantes.....	47
Tabla 5. Tensión interfacial para el sistema (<i>w/o</i>) (agua/kerosene) con SPAN 80.....	47
Tabla 6. Exceso superficial, superficie molar y área molecular.	48
Tabla 7. Condiciones experimentales para formar una E1 estable.	50
Tabla 8. Volumen de emulsión primaria inicial y final.	51
Tabla 9. Concentración óptima de SPAN 80 para los cuatros sistemas de doble emulsión sin reacción interfacial.	52
Tabla 10. Volumen de emulsión primaria inicial y final.	54
Tabla 11. Concentración óptima de SPAN 80 para los cuatros sistemas de doble emulsión con reacción interfacial.	56
Tabla 12. Coeficientes de separación con respecto al lantano, en el proceso de extracción de los iones.	65
Tabla 13. Coeficientes de separación con respecto al lantano, en el proceso de transferencia de los iones.....	66
Tabla 14. Coeficientes de separación con respecto al lantano obtenidos con MLE-D2PA/C272 en el proceso de extracción y transferencia.	68
Tabla 15. Coeficientes de separación de los iones con respecto al lantano obtenidos con MLE-C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizando soluciones monometálicas.	70
Tabla 16. Coeficientes de separación de los iones con respecto al lantano obtenidos con MLE-D2PA/C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizando soluciones monometálicas.	72
Tabla 17. Coeficientes de separación entre los cinco iones obtenidos con MLE-C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizado alimentaciones polimetálicas.....	74
Tabla 18. Coeficientes de separación entre los cinco iones obtenidos con MLE-D2PA/C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizado alimentaciones polimetálicas.....	76
Tabla 19. Constante de velocidad para el proceso de extracción(k_1), retroextracción (k_2) y flujos máximos de transporte (J^{max}) para los cinco iones lantánidos utilizando soluciones de alimentación monometálicas y polimetálicas.	83
Tabla 20. Propiedades físicas de los solventes y resultados de funcionalización.	112
Tabla 21. Estudios de dispersión y eficiencias de adsorción con diferentes cantidades de extractante.	114
Tabla 22. Resultados del análisis de las curvas TGA y DTG de las nanopartículas sintetizadas.	120
Tabla 23. Asignación de las principales bandas de frecuencia IR en cm^{-1}	123
Tabla 24. Resultados de la caracterización magnética de las nanopartículas de magnetita sin cubrir, recubiertas con oleico y funcionalizadas.	128
Tabla 25. Diámetro promedio magnético (D_m).	130

Tabla 26. Potencial zeta de las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA a pH inicial 4, con diferentes niveles de fuerza iónica.	139
Tabla 27. Parámetros cinéticos y estadísticos estimados por los modelos cinéticos de adsorción.....	148
Tabla 28. Velocidades iniciales (v_0) de adsorción para el modelo de <i>pseudo</i> segundo orden.	149
Tabla 29. Capacidad de carga máxima experimental y parámetros de equilibrio estimados por el modelo de Langmuir.	155
Tabla 30. Parámetros de equilibrio estimados por el modelo de Freundlich.....	156
Tabla 31. Parámetros de equilibrio estimados por el modelo de Sips.....	157
Tabla 32. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Temkin.	158
Tabla 33. Condiciones experimentales experimentos de adsorción-desorción.....	160
Tabla 34. Eficiencia de desorción de lantano con distintas fases líquidas de remoción.....	161
Tabla 35. Condiciones experimentales para la reutilización de las NPM.....	162
Tabla 36. Capacidad de remoción de iones lantánidos en la etapa de extracción o adsorción por gramo de extractante, utilizando métodos de separación de SX, MLE y NPM-F.....	171
Tabla 37. Capacidad total de iones lantánidos recolectados en la etapa de retroextracción o desorción por gramo de extractante, utilizando SX, MLE y NPM-F.....	172
Tabla 38. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Langmuir.....	190
Tabla 39. Parámetros de equilibrio y estadísticos para el modelo de Freundlich.	191
Tabla 40. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Sips.....	192
Tabla 41. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Temkin.	193

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Elementos tierras raras: LREE (Light Rare Earth Element) HREE (Heavy Rare Earth Elements).....	8
Figura 2. Composición porcentual de los ETR en depósitos de Bastnäsite Monazite y Xenotime, más importantes del mundo.	10
Figura 3. Estructura del ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.	21
Figura 4. Estructura del ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico.	21
Figura 5. Estructura del ácido di(2-etilhexil) fosfórico.	21
Figura 6. Estructura del Arsenazo III.	22
Figura 7. Forma dímica de los extractantes ácidos organofosforados.....	24
Figura 8. Especiación química en medio cloruro, nitrato, sulfato: (a) lantano; (b) cerio; (c) praseodimio; (d) neodimio; (e) samario.	30
Figura 9. Especiación química en medio cloruro y nitrato: (a) lantano; (b) cerio; (c) praseodimio; (d) neodimio; (e) samario.	32
Figura 10. Emulsión doble acuoso-orgánico-acuoso (water-oil- water).....	38
Figura 11. Esquema de transferencia acoplada de los iones lantánidos.....	39
Figura 12. Estructura del SPAN 80.....	42
Figura 13. Ruptura de la emulsión primaria cargada (a) emulsión inicial y (b) fases separadas.	45
Figura 14. Esquema de preparación, separación y ruptura del sistema de emulsiones.	45
Figura 15. Micrografía de la dispersión tomada con un objetivo de 100x.	51
Figura 16. Volumen recuperado de la E1 en función de la concentración de SPAN 80.....	52
Figura 17. Micrografía de emulsión doble E2-C272 con objetivo 100x.....	53
Figura 18. Esquema de la dinámica en la interfase (alimentación/membrana), con reacción química de extracción.....	55
Figura 19. Variación de la concentración de SPAN 80 en función de las concentraciones de [Nd] y [CYANEX 272].	57
Figura 20. Diagrama tridimensional de la formulación de emulsiones dobles con estabilidad apropiada.....	58
Figura 21. Volumen de fase acuosa de retroextracción obtenido para cada potencial eléctrico aplicado.....	59
Figura 22. Esquema global de transferencia de masa de los iones Ln^{+3} mediante MLE.	61
Figura 23. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-D2PA desde soluciones monometálicas sin <i>buffer</i> (a) y con <i>buffer</i> (b).	63
Figura 24. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-C272 desde soluciones monometálicas sin <i>buffer</i> (a) y con <i>buffer</i> (b).	63
Figura 25. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-C301 desde soluciones monometálicas sin <i>buffer</i> (a) y con <i>buffer</i> (b).	64
Figura 26. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-D2PA/C272 desde soluciones monometálicas sin <i>buffer</i> (a) y con <i>buffer</i> (b).	67
Figura 27. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos mediante MLE-C272, en función del tiempo, utilizando soluciones monometálicas con <i>buffer</i>	70

Figura 28. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos mediante MLE-D2PA/C272, en función del tiempo, utilizando soluciones monometálicas sin <i>buffer</i> .	71
Figura 29. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos en función del tiempo, mediante MLE-C272, utilizando alimentaciones polimetálicas con <i>buffer</i> .	73
Figura 30. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos en función del tiempo, mediante MLE-D2PA/C272, utilizando alimentaciones polimetálicas sin <i>buffer</i> .	75
Figura 31. Variación en el tiempo de la fracción molar de (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd y (d) Sm en la fase de alimentación (X_a), en la fase membrana (X_m) y en la fase <i>stripping</i> (X_s). Fase acuosa de alimentación monometálica con <i>buffer</i> , $[Ln]_i=1$ mM (140 ppm aprox.) y membranas líquidas emulsificadas MLE-C272, $[CYANEX\ 272]=5$ mM.	81
Figura 32. Variación en el tiempo de la fracción molar de (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd y (d) Sm en la fase de alimentación (X_a), en la fase membrana (X_m) y en la fase <i>stripping</i> (X_s). Fase acuosa de alimentación polimetálica con <i>buffer</i> $[Ln]_i=0,3$ mM de cada ion (40 ppm aprox.) y membranas líquidas emulsificadas MLE-C272, $[CYANEX\ 272]=7,5$ mM.	82
Figura 33. Curva de histéresis en materiales ferro-ferrimagnéticos.	91
Figura 34. Estado de bloqueo (a) y estado superparamagnético (b).	92
Figura 35. Curva M-H para materiales superparamagnéticos.	92
Figura 36. Representación esquemática de la adsorción de los iones lantánidos y la desorción, utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas.	94
Figura 37. Estructura molecular del ácido oleico.	96
Figura 38. Sistema para la síntesis de las nanopartículas de magnetita.	98
Figura 39. (a) Sistema adsorción de los iones con las NPM y (b) separación de las nanopartículas cargadas mediante decantación magnética.	103
Figura 40. Esquema del ciclo de reutilización de las NPM funcionalizadas.	105
Figura 41. Variación de la carga superficial de la magnetita en función del pH.	108
Figura 42. Esquema de formación de las nanopartículas estabilizadas con oleico.	109
Figura 43. Tipos de enlace entre el carboxilato del ácido oleico y la superficie de las NPM.	110
Figura 44. Esquema del proceso de funcionalización de NPM-oleico con extractantes organofosforados. (a) Saponificación del extractante, (b) Funcionalización con el extractante saponificado.	111
Figura 45. Imágenes HR-TEM y distribuciones de tamaño de las nanopartículas de magnetita: (a) NP-Fe ₃ O ₄ , (b) NPM-oleico, (c) NPM-C272, (d) NPM-C301, (e) NPM-D2PA. (f) Diámetros promedios (nm) de las nanopartículas.	116
Figura 46. Imagen HR-TEM aumentada, de las nanopartículas recubiertas con oleico.	117
Figura 47. Curvas TGA y DTG : (a) NPM-oleico, (b) NPM-C272, (c) NPM-C301 y (d) NPM-D2PA.	119
Figura 48. Espectros FT-IR obtenidos para, (a) el ácido oleico puro, (b) las nanopartículas de magnetita sin recubrir, (c) las NPM-oleico, NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA.	122
Figura 49. Tipos de uniones entre el oleato y los átomos de hierro superficiales de la magnetita: (a) complejo monodentado, (b) complejo bidentado tipo puente, (c) complejo mononuclear bidentado.	124
Figura 50. Análisis EDS de las NPM-oleico(a), NPM-C272 (b), NPM-C301 (c) y de las NPM-D2PA (d).	126

Figura 51 . Curvas de magnetismo obtenidas a 298 °K para, NP-Fe ₃ O ₄ , NPM-oleico, NPM-C272, NPM-C301, NPM-D2PA.	128
Figura 52 . Nanopartícula esférica core-shell.	130
Figura 53 . Punto de carga cero (PCC) de las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA.	132
Figura 54 . Potencial superficial de las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA, en función del pH.	133
Figura 55 . Potencial Zeta de las NPM-C272, NPM-C301, NPM-D2PA en función del pH.	134
Figura 56 . Porcentaje de hierro disuelto a distintos pH.	135
Figura 57 . Efecto del pH inicial sobre la remoción de lantano con NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA.	137
Figura 58 . Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de La ⁺³	140
Figura 59 . Efecto de la Dosis de NPM-C272 en el grado de aglomeración (a) y en el potencial zeta (b).	142
Figura 60 . Efecto de la dosis en la capacidad de carga y en el porcentaje de adsorción.	143
Figura 61 . Cinética de adsorción de lantánidos livianos utilizando como adsorbentes, nanopartículas funcionalizadas con: (a) CYANEX 272, (b) CYANEX 301, (c) D2EHPA.	145
Figura 62 . Capacidades de carga en el equilibrio para las NPM-C272.	150
Figura 63 . Capacidades de carga en el equilibrio para las NPM-C301.	150
Figura 64 . Capacidades de carga en el equilibrio para las NPM-D2PA.	151
Figura 65 . Isotermas de adsorción (a) tipo II y (b) tipo IV.	151
Figura 66 . Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg _{La+3} /g _{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de La ⁺³	163
Figura 67 . Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg _{Ce+3} /g _{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de Ce ⁺³	163
Figura 68 . Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg _{Pr+3} /g _{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de Pr ⁺³	163
Figura 69 . Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg _{Nd+3} /g _{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de Nd ⁺³	164
Figura 70 . Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg _{Sm+3} /g _{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de Sm ⁺³	164
Figura 71 . Esquema de las etapas y condiciones experimentales requeridas para la recuperación de los iones mediante extracción por solventes (SX), membranas líquidas emulsificadas (MLE) y nanopartículas magnéticas funcionalizadas (NPM-F).	170
Figura 72 . Diagrama de flujo para una propuesta de separación de iones lantánidos livianos mediante la aplicación integrada de NPM-F y MLE con extractantes ácidos organofosforados. (*) información referenciada.	174

ABREVIATURAS

SX	extracción por solventes
IX	intercambio iónico
D2EHPA	ácido di(2-etilhexil) fosfórico
CYANEX 272	ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
CYANEX 301	ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico
D2PA	D2EHPA
C272	CYANEX 272
C301	CYANEX 301
ETR	elementos tierras raras
Ln	elementos lantánidos
<i>LREE</i>	<i>Light Rare Earth Elements</i>
<i>HREE</i>	<i>Heavy Rare Earth Elements</i>
<i>HLB</i>	<i>hydrophilic-lipophilic balance</i>
ML	membrana líquida
MLSS	membrana líquida de soporte sólido
MLE	membrana líquida emulsificada
<i>w/o/w</i>	<i>water in oil in water emulsion</i>
<i>w/o</i>	<i>water in oil emulsion</i>
E1	emulsión primaria (<i>w/o</i>)
E2	emulsión doble o secundaria (<i>w/o/w</i>)
MLE-C272	membrana líquida emulsificada con CYANEX 272
MLE-C301	membrana líquida emulsificada con CYANEX 301
MLE-D2PA	membrana líquida emulsificada con D2EHPA
MLE-D2PA/ C272	membrana líquida emulsificada con D2EHPA y CYANEX 272
NPM	nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)
NPM-oleico	nanopartículas de magnetita recubiertas con oleico
NPM-F	nanopartículas de magnetita funcionalizadas
NPM-C272	nanopartículas de magnetita funcionalizadas con CYANEX 272
NPM-C301	nanopartículas de magnetita funcionalizadas con CYANEX 301
NPM-D2PA	nanopartículas de magnetita funcionalizadas con D2EHPA
HR-TEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
EDS	espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
VSM	magnetometría de muestra vibrante
FT-IR	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
TGA	análisis termogravimétrico
PCC	punto de carga cero
PIE	punto isoeléctrico
SQAM	separación química asistida magnéticamente
NHM	nano-hidrometalurgia magnética
s/b	sin <i>buffer</i>
c/b	con <i>buffer</i>

RESUMEN

Esta Tesis doctoral tiene como objetivo principal sintetizar, caracterizar y aplicar metodologías alternativas de tipo sistema disperso, para la separación de elementos lantánidos livianos, desde soluciones acuosas diluidas. La propuesta considera las metodologías de membranas líquidas emulsificadas y de nanopartículas magnéticas funcionalizadas, donde ambas incluyen tres extractantes ácidos organofosforados y su descripción general se presenta en el **capítulo 1**.

En el **capítulo 2** se presenta la especiación de los iones lantánidos livianos con estado de oxidación +3 a distintos pH en solución acuosa. A partir de las curvas de especiación obtenidas se determinó que un medio acuoso con cloruros y nitratos es el más apropiado para llevar a cabo metodologías de remoción propuestas, dado que en estas condiciones los iones lantánidos se encuentran en forma de catión libre en un amplio rango de pH, lo cual favorecería la reacción interfacial entre los iones y los extractantes orgánicos. Adicionalmente, se presenta un estudio exploratorio de extracción por solventes (SX) de lantano(III), cerio(III), praseodimio(III), neodimio(III) y samario(III) con los tres extractantes, determinándose que los iones lantánidos son extraídos de mayor a menor grado con D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301.

En el **capítulo 3** se presenta la recuperación de iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas mediante membranas líquidas de tipo emulsificadas (MLE) las cuales fueron obtenidas mediante la formación de emulsiones dobles del tipo acuoso-orgánico-acuoso (*w/o/w*). En este capítulo en primer lugar, se estudió la estabilidad del sistema de doble emulsión, encontrando que se requiere una cantidad muy precisa de agente tensoactivo, contemplando un mínimo basal para la estabilidad propia del sistema emulsionado y un adicional disuelto en la membrana para compensar el efecto de la reacción interfacial. En segundo lugar, se estudió la extracción y la transferencia de los iones lantánidos livianos mediante cuatro tipos de MLE. En este estudio se determinó que los iones lantánidos son extraídos y transferidos, a través de la membrana líquida emulsificada, de mayor a menor grado con los extractantes D2EHPA, la mezcla D2EHPA-CYANEX 272, CYANEX 272 y CYANEX 301, respectivamente. Adicionalmente, se obtuvieron los coeficientes de selectividad de los iones, en la extracción y transferencia, cuyos valores fueron mayores a 2 con las MLE-C272 (con *buffer*) y las MLE-D2PA/C272 (sin *buffer*), indicando la factibilidad de lograr grados de separación importantes entre los iones que están en los extremos de la serie, La y Sm. Se realizaron estudios cinéticos de extracción y transferencia de iones, con MLE-C272 y MLE-D2PA/C272, demostrándose que existen diferencias en las velocidades de extracción y transferencia de los iones lantánidos, las cuales también podrían ser consideradas como

alternativas de separación. Además, se aplicó un modelo cinético de pseudo primer orden a los datos experimentales, que describe el transporte acoplado facilitado de iones a través de membranas líquidas, lográndose solo un buen ajuste con los resultados experimentales cuando se usó MLE-C272 (con *buffer*). En la mayoría de los casos se obtuvo que $k_1 > k_2$, indicando que la transferencia de los iones lantánidos estudiados estaría gobernada por la acción combinada entre la difusión del complejo metal-extractante en la membrana y la reacción de retroextracción en la interfase membrana-*stripping*.

En el **capítulo 4** se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas funcionalizadas con compuestos organofosforados, y su aplicación como material adsorbente de iones lantánidos livianos. Para la síntesis de las nanopartículas funcionalizadas, primero se sintetizaron nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico y luego se funcionalizaron con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 o D2EHPA, dando como resultado tres materiales magnéticos adsorbentes (NPM-C272, NPM-C301, NPM-D2PA). Las nanopartículas magnéticas sintetizadas fueron caracterizadas mediante técnicas de análisis, tales como: HR-TEM, EDS, VSM, FT-IR, TGA, mientras que también se determinaron el potencial zeta y la estabilidad química. Mediante estos análisis se demostró que las nanopartículas sintetizadas exhiben una morfología esférica y diámetros promedio de aproximadamente 7 nm. Además, presentan una estructura tipo *core-shell*, donde el *core* estaría constituido principalmente de magnetita (Fe_3O_4) y el *shell* por moléculas de oleato quimisorbidas, seguido por una capa de moléculas fisiadsorbidas del respectivo extractante. Adicionalmente, estas nanopartículas de magnetita funcionalizadas presentaron un comportamiento superparamagnético y valores de saturación magnética cercanos a $50 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, suficientes para responder de manera eficaz a un campo magnético externo. También con los resultado de las mediciones de potencial zeta y del pH de equilibrio, se determinó que a pH mayores a 3 la superficie de las NPM funcionalizadas se encuentra principalmente desprotonadas (cargadas negativamente), favoreciendo la adsorción de cationes.

A partir del estudio de cinético de adsorción de los iones Ln^{+3} con las nanopartículas magnéticas funcionalizadas, se observó que el comportamiento de estos iones es muy similar entre ellos, con velocidades rápidas, logrando el equilibrio de adsorción entre 5 y 10 min. Los modelos cinéticos que mejor se ajustaron a los datos experimentales fueron los de *pseudo* primer y *pseudo* segundo orden, indicando que la adsorción de los lantánidos se rige por un modelo mixto, gobernado por la difusión de los iones desde el seno la solución hacia la interfase sólido-líquido y por la sucesiva reacción química de adsorción. A partir del estudio de equilibrio de adsorción se obtuvieron isotermas de adsorción similares para los cinco iones lantánidos con los tres materiales

adsorbentes, donde los valores más altos de carga máxima fueron obtenidos con NPM-D2EPA y en menor grado con NPM-C301 y NPM-C272. Los modelos de equilibrio que cumplieron con la bondad del ajuste fueron: Langmuir, Freundlich, Sips y Temkin. Con los resultados de equilibrio de adsorción fue posible postular un mecanismo de adsorción de tipo cooperativo que considera quimisorción y fisorción. También se demostró que los tres materiales adsorbentes pueden ser reutilizados al menos hasta en cuatro ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

Para finalizar en el **capítulo 5** se realizó un análisis global para comparar las metodologías de MLE y NPM-F con la tecnología de extracción por solventes convencional (SX). A partir de los resultados discutidos, se determinó que las metodologías de separación desarrolladas en esta Tesis doctoral permitirían reducir en forma importante el inventario de extractante requerido, respecto a procesos de extracción por solventes (SX), para una misma extracción del metal. Finalmente, se propuso un procedimiento global de separación de los iones Ln(III) livianos, basado en etapas de recuperación y concentración llevada a cabo con NPM-F y con posteriores etapas de separación selectiva mediante la aplicación de diferentes membranas líquidas. Dada la dificultad de separación de los elementos lantánidos, esta propuesta podría ser considerada como la base del desarrollo de un procedimiento eficiente para obtener concentrados de iones de lantánidos ligeros.

SUMMARY

The main objective of this doctoral thesis is to synthesize, characterize and apply alternative methodologies of the dispersed system type, for the separation of light lanthanide elements, of diluted aqueous solutions. The proposal considers the development of emulsified liquid membrane and functionalized magnetic nanoparticle methodologies, where both include three extractants of organophosphorus acid and its general description is presented in **chapter 1**.

Chapter 2 presents the speciation of light lanthanide ions with oxidation state 3+ at different pH in aqueous solution. From the obtained speciation curves, it was determined that an aqueous medium with chlorides and nitrates is the most appropriate to carry out proposed removal methodologies, given that in these conditions the lanthanide ions are in the form of free cation in a wide range of pH, which would favor the interfacial reaction between the ions and the organic extractants. Additionally, an exploratory study of solvent extraction (SX) of lanthanum(III), cerium(III), praseodymium(III), neodymium(III) and samarium(III) with the three extractants is presented, determining that the lanthanide ions are extracted from greater to lesser degree with D2EHPA, CYANEX 272 and CYANEX 301.

Chapter 3 presents the recovery of light lanthanide ions from aqueous solutions diluted by emulsified liquid membranes (MLE), which were obtained by the formation of double emulsions of the kind water-in-oil-in-water (w/o/w). In this chapter, first it was studied the stability of the double emulsion system, finding that a very precise amount of surfactant is required, contemplating a basal minimum for the stability of the emulsified system and an additional dissolved in the membrane to compensate the effect of the interfacial reaction. Secondly, the extraction and transfer of light lanthanide ions was studied by four types of MLE. In this study it was determined that the lanthanide ions are extracted and transferred, through the emulsified liquid membrane, from greater to lesser degree with the extractants D2EHPA, the mixture D2EHPA-CYANEX 272, CYANEX 272 and CYANEX 301, respectively. Additionally, the selectivity coefficients of the ions were obtained, in the extraction and transfer stages, whose values were greater than 2 with the MLE-C272 (with buffer) and the MLE-D2PA/C272 (without buffer), indicating the feasibility to achieve significant degrees of separation between the ions, especially for those at the ends of the series, La and Sm. Kinetic studies of ion extraction and transfer were carried out, with MLE-C272 and MLE-D2PA/C272, demonstrating that there are differences in extraction and transfer rates of lanthanide ions, which could be considered as separation alternatives too. In addition, a kinetic model of pseudo first order was applied to the experimental data, this model allows to describe the facilitated coupled transport of ions through liquid

membranes, achieving only a good fit with the experimental results obtained when using MLE-C272 (with buffer). In most cases it was obtained that $k_1 > k_2$, indicating that the transfer of the lanthanide ions studied would be governed by the combined action between the diffusion of the metal-extractant complex in the membrane and the back-extraction reaction at the membrane-stripping interface.

Chapter 4 presents the synthesis and characterization of magnetic nanoparticles functionalized with organophosphorus compounds, and their application as an adsorbent material for light lanthanide ions. The functionalization of the magnetite nanoparticles was conducted by coating them in the first step with oleate molecules through a chemisorption process and then were coated with CYANEX 272, CYANEX 301 or D2EHPA CYANEX 272, CYANEX 301 or D2EHPA extractants, resulting in three magnetic adsorbent materials (NPM-C272, NPM-C301, NPM -D2PA). The synthesized magnetic nanoparticles were characterized by analysis techniques, such as: HR-TEM, EDS, VSM, FT-IR, TGA, while the zeta potential and chemical stability were also determined. By means of these analyzes, it was demonstrated that the synthesized nanoparticles exhibit a spherical morphology and average diameters of approximately 7 nm. In addition, they present a core-shell type structure, where the core would form mainly of magnetite (Fe_3O_4) and the shell by chemisorbed oleate molecules, followed by a layer of physisorbed molecules of the respective extractant. Additionally, these functionalized magnetite nanoparticles showed superparamagnetic behavior and magnetic saturation values around 50 emug⁻¹, enough to respond effectively an external magnetic field. Also, with the results of the measurements of zeta potential and equilibrium pH, it was determined that at pH greater than 3 the surface of the functionalized NPM is mainly deprotonated (negatively charged), favoring the adsorption of cations. From the study of kinetics of adsorption of Ln^{3+} ions with functionalized magnetic nanoparticles, it was observed that the behavior of these ions is very similar between them, with fast speeds, achieving the adsorption equilibrium between 5 and 10 min. The kinetic models that best fitted the experimental data were those of pseudo first and pseudo second order, indicating that the adsorption of the lanthanides is governed a mixed model, that depended by the diffusion of the ions from the bulk solution to the interface solid-liquid and by the successive adsorption chemical reaction. From the study of adsorption equilibrium, similar adsorption isotherms were obtained for the five lanthanide ions with the three adsorbent materials, where the highest maximum load values were obtained with NPM-D2EPA and to a lesser degree with NPM-C301 and NPM- C272. The equilibrium models that complied with the goodness of fit were Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin. With the results of adsorption equilibrium, it was possible to postulate a cooperative type adsorption mechanism that

considers chemisorption and physisorption. It was also shown that the three adsorbent materials can be reused at least up to four successive adsorption-desorption cycles.

To finish in **chapter 5**, a global analysis was carried out to compare MLE and NPM-F methodologies with conventional solvent extraction (SX) technology. From the results discussed, it was determined that the separation methodologies developed in this doctoral thesis would significantly reduce the inventory of extractant required, with respect to solvent extraction (SX) processes, for the same extraction of the metal. Finally, a global procedure for the separation of light Ln(III) ions was proposed, this consisted in recovery and concentration stages carried out with NPM-F and in subsequent stages of selective separation through the application of different liquid membranes. Given the difficulty of separation of the lanthanide elements, this proposal could be considered as the basis of the development of an efficient procedure to obtain light lanthanide ion concentrates.

CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES

1.1. INTRODUCCION

1.1.1. Los elementos tierras raras, lantánidos o lantanoides.

La importancia de los Elementos Tierras Raras (ETR) es que son considerados como elementos estratégicos para el desarrollo de las sociedades modernas. A menudo se les llama las "semillas de la tecnología" debido a su uso en la informática, energías renovables, defensa militar, industria automovilística y telecomunicaciones, entre otros. Dentro de los materiales que contienen estos elementos destacan: aditivos para aceros y nuevas aleaciones, magnetos permanentes, materiales para almacenar hidrógeno, discos de almacenamiento óptico-magnéticos, cátodos para la emisión de rayos luminiscentes específicos, aleaciones en el campo de los semiconductores, entre otros más. Además, variados equipos de uso diario están constituidos de alguna forma por estos elementos, como por ejemplo, tubos de rayos catódicos de los televisores, batería y sensores de automóviles, monitores y pantallas LCD, ampollas de bajo consumo, imanes, vidrios de lentes ópticos, pilas de combustible, lámparas fluorescentes, catalizadores, entre otros [1]. Debido al desarrollo continuo de nuevas tecnologías avanzadas, existe una excesiva demanda de ETR en los mercados internacionales, creciendo anualmente un 10 % [2]. Actualmente existe un énfasis en la identificación de nuevos recursos de estos elementos para asegurar un suministro adecuado para el uso presente y futuro.

Los Elementos Tierras Raras (ETR) son un conjunto de 17 elementos pertenecientes al grupo IIIB de la tabla periódica, Figura (1), razón por la cual poseen un comportamiento químico similar. Están constituidos por el escandio número atómico 21 junto con el itrio de número atómico 39 y por los lantánidos o lantanoides (Ln), serie de elementos comprendidos entre el lantano y el lutecio de números atómicos 57 y 71, respectivamente [3]. Este grupo de lantánidos a su vez suele dividirse en dos categorías:

- ETR livianos, elementos desde el La hasta el Sm, denominados *LREE (Light Rare Earth Elements)*. Este es el grupo más abundante en la corteza terrestre y en el año 2010 representaron el 70 % de la demanda mundial
- ETR pesados, elementos desde el Eu hasta el Lu más el Y, *HREE (Heavy Rare Earth Elements)*, que son menos comunes y de mayor valor [4].

Tabla Periódica de los Elementos

1 H Hidrógeno 1.008																	2 He Helio 4.003
3 Li Litio 6.941	4 Be Berilio 9.012											5 B Boro 10.811	6 C Carbono 12.011	7 N Nitrógeno 14.007	8 O Oxígeno 15.999	9 F Fluor 18.998	10 Ne Neón 20.180
11 Na Sodio 22.990	12 Mg Magnesio 24.305											13 Al Aluminio 26.982	14 Si Silicio 28.086	15 P Fósforo 30.974	16 S Azufre 32.066	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argón 39.948
19 K Potasio 39.098	20 Ca Calcio 40.078	21 Sc Escandio 44.956	22 Ti Titanio 47.88	23 V Vanadio 50.942	24 Cr Cromo 51.996	25 Mn Manganeso 54.938	26 Fe Hierro 55.913	27 Co Cobalto 58.933	28 Ni Níquel 58.693	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinc 65.37	31 Ga Galio 69.723	32 Ge Germanio 72.61	33 As Arsénico 74.922	34 Se Selenio 78.97	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Kriptón 84.80
37 Rb Rubidio 84.468	38 Sr Estroncio 87.62	39 Y Ytrio 88.906	40 Zr Zirconio 91.224	41 Nb Niobio 92.906	42 Mo Molibdeno 95.94	43 Tc Tecnecio 98.907	44 Ru Rutenio 101.07	45 Rh Rodio 102.906	46 Pd Paladio 106.42	47 Ag Plata 107.868	48 Cd Cadmio 112.411	49 In Indio 114.818	50 Sn Estado 118.71	51 Sb Antimonio 121.760	52 Te Teluro 127.6	53 I Yodo 126.904	54 Xe Xenón 131.29
55 Cs Cesio 132.905	56 Ba Bario 137.327	57-71 Lantánidos	72 Hf Hafnio 178.49	73 Ta Tantalo 180.948	74 W Volframo 183.85	75 Re Renió 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Iridio 192.22	78 Pt Platino 195.08	79 Au Oro 196.967	80 Hg Mercurio 200.59	81 Tl Talio 204.383	82 Pb Plomo 207.2	83 Bi Bismuto 208.980	84 Po Polonio [208.982]	85 At Astato 209.987	86 Rn Radón 222.018
87 Fr Francio 223.020	88 Ra Radio 226.025	89-103 Actínidos	104 Rf Rutherfordio [261]	105 Db Dubnio [262]	106 Sg Seaborgio [266]	107 Bh Bohrio [264]	108 Hs Hasio [265]	109 Mt Meitnerio [268]	110 Ds Darmstadtio [269]	111 Rg Roentgenio [272]	112 Cn Copernicio [277]	113 Uut Ununtrio desconocido	114 Fl Flerovio [289]	115 Uup Ununpentio desconocido	116 Lv Livermorio [293]	117 Uus Ununseptio desconocido	118 Uuo Ununoctio desconocido
57 La Lantano 138.905	58 Ce Cerio 140.115	59 Pr Praseodimio 140.908	60 Nd Neodimio 144.24	61 Pm Prometio 144.913	62 Sm Samario 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolinio 157.25	65 Tb Terbio 158.925	66 Dy Disproscio 162.50	67 Ho Holmio 164.930	68 Er Erbio 167.26	69 Tm Terencio 168.934	70 Yb Yterbio 173.04	71 Lu Lutecio 174.967			
89 Ac Actinio 227.038	90 Th Torio 232.038	91 Pa Protactinio 231.036	92 U Uranio 238.029	93 Np Neptunio 237.048	94 Pu Plutonio 244.064	95 Am Americio 243.061	96 Cm Curcio 247.070	97 Bk Berkelio 247.070	98 Cf Californio 251.080	99 Es Einsteinio [254]	100 Fm Fermio 257.095	101 Md Mendelevio 258.1	102 No Nobelio 259.101	103 Lr Lawrencio [262]			

Figura 1. Elementos tierras raras: *LREE* (*Light Rare Earth Element*) *HREE* (*Heavy Rare Earth Elements*).

Los elementos lantánidos poseen propiedades físicas y químicas muy similares entre sí, que pueden explicarse con la peculiaridad de su configuración electrónica. Como se observa en la Tabla (1) la mayoría presenta una configuración $[Xe]6s^24f^n$, con la excepción del La, Gd y Lu de configuración es $[Xe]6s^25d^14f^n$ cuyo valor de “n” es 0, 7 y 14, respectivamente.

Los potenciales de ionización de los elementos lantánidos son comparativamente bajos, clasificándose como elementos electropositivos. Como consecuencia de ello, forman compuestos de naturaleza esencialmente iónica. El estado de oxidación más estable es el trivalente M^{+3} , que posee generalmente una configuración $[Xe]4f^n$, y en algunos casos se ha observado la existencia de especies con estados de oxidación +2 y +4 menos estables que el estado +3. La existencia de las especies con dichos estados de oxidación se presenta en los elementos Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} o Yb^{+2} , donde su formación supone alcanzar una configuración electrónica estable ($4f^0$, $4f^7$ y $4f^{14}$).

Tabla 1. Configuración electrónica de los ETR neutros y trivalentes, estados de oxidación y radios iónicos (M^{+3}).

Número (Z)	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica			Estado de oxidación	Radio iónico M^{+3} (Å)
				M^0	M^{+3}		
21	Escandio	Sc	[Ar]	3d ¹ 4s ²	3d ⁰	3	0,68
39	Itrio	Y	[Kr]	4d ¹ 5s ²	4d ⁰	3	0,88
57	Lantano	La	[Xe]	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	3	1,061
58	Cerio	Ce	[Xe]	4f ² 6s ²	4f ¹	3,4	1,034
59	Praseodimio	Pr	[Xe]	4f ³ 6s ²	4f ²	3,4	1,013
60	Neodimio	Nd	[Xe]	4f ⁴ 6s ²	4f ³	3	0,995
61	Promecio	Pm	[Xe]	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	3	0,979
62	Samario	Sm	[Xe]	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	2,3	0,964
63	Europio	Eu	[Xe]	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	2,3	0,95
64	Gadolinio	Gd	[Xe]	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	3	0,938
65	Terbio	Tb	[Xe]	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	3,4	0,923
66	Disproso	Dy	[Xe]	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	3	0,908
67	Holmio	Ho	[Xe]	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	3	0,894
68	Erbio	Er	[Xe]	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	3	0,881
69	Tulio	Tm	[Xe]	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	2,3	0,869
70	Iterbio	Yb	[Xe]	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	2,3	0,859
71	Lutecio	Lu	[Xe]	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	3	0,848

Tal como se presenta en la Tabla (1) los radios iónicos de los elementos lantánidos disminuyen de forma consistente desde el lantano hasta el lutecio, lo que se conoce como contracción lantánida. La disminución gradual de su volumen en el período conduce a un aumento en la densidad de carga de los cationes Ln^{+3} , lo que influye en la basicidad y en su forma de reaccionar con otros elementos. La basicidad de los lantánidos se define en el orden $La^{+3} > Ce^{+3} > Pr^{+3} > Nd^{+3} > Pm^{+3} > Sm^{+3} > Eu^{+3} > Gd^{+3} > Tb^{+3} > Dy^{+3} > Ho^{+3} > Er^{+3} > Tm^{+3} > Yb^{+3} > Lu^{+3}$, lo que significa que esta propiedad disminuye con el aumento del número atómico. Las diferencias en basicidad se reflejan por ejemplo en la solubilidad de sus sales y la formación de complejos con estos iones, etc. [4].

El término tierras raras se asignó a estos elementos a principios del siglo XX, por ser considerados elementos difíciles de separar desde los minerales que los contenían y porque raramente se les daba una utilidad. El término “tierra” es una antigua denominación para los óxidos y para aquellos minerales que presentaban aspecto terroso [5], mientras que “raras” hace alusión a la escasez de estos elementos. Sin embargo, este último término es inapropiado, ya que su abundancia relativa está por encima de otros elementos como el cobre, bismuto, cadmio, talio, plomo, cesio, el platino, el mercurio entre otros [6].

En la actualidad se han encontrado más de 250 depósitos minerales de ETR. Estos depósitos generalmente son ricos en *LREE* o *HREE*, pero rara vez se encuentran ambos en cantidades significativas.

Las principales fuentes con mayor valor comercial de ETR son los depósitos minerales de Bastnäsite (LnCO_3F), Monazite ($(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$) y Xenotime (HREE y YPO_4), dentro de los cuales el primero es el más abundante. La distribución de los ETR en estos depósitos en China, Estados Unidos y Malasia [7] se presentan en la Figura (2).

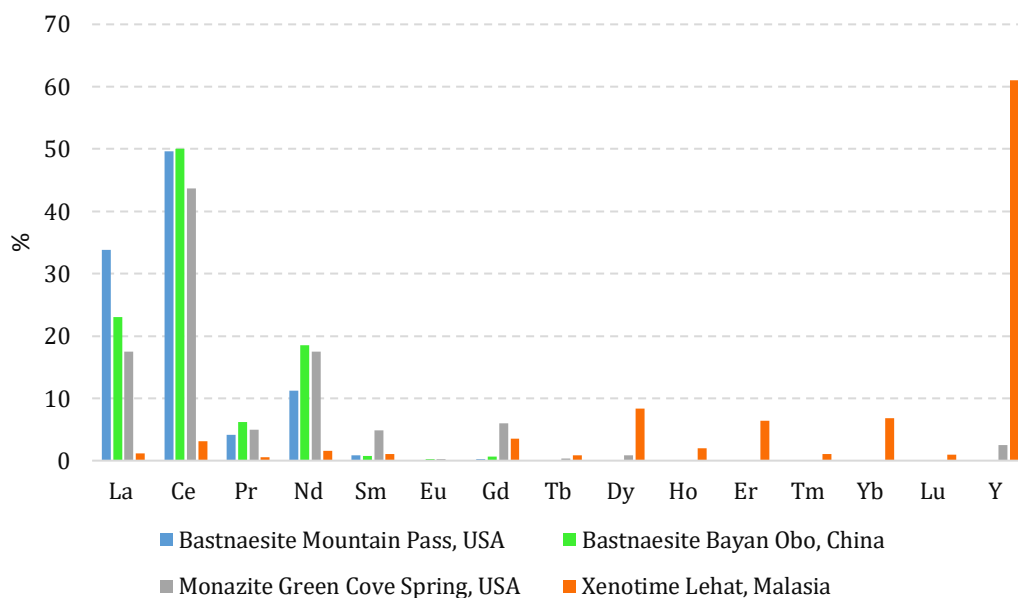


Figura 2. Composición porcentual de los ETR en depósitos de Bastnäsite Monazite y Xenotime, más importantes del mundo.

En la Figura (2) se observa que Bastnäsite y Monazite son ricas en *LREE* mientras que Xenotime en *HREE*.

Según *US Geological Survey*, las reservas de óxidos de tierras raras (OTR) a nivel mundial en el 2016 fueron 120 millones de toneladas de las cuales el primer lugar lo obtuvo China con el 36 %. Así mismo, China lidera el mercado de la producción mundial de OTR con el 84 % y se estima que en el futuro mediano la demanda propia de este país superará su oferta [2].

Los primeros efectos críticos del mercado se presentaron el 2010 con la disminución del suministro de OTR por parte de China lo que originó una verdadera carrera entre los países industrializados, con el fin de asegurar un suministro estable de estas materias primas. Como consecuencia se produjo un alza significativa de los precios y la generación de numerosas iniciativas para encontrar fuentes alternativas de abastecimiento de ETR.

Para algunos países que no son productores, pero que poseen cantidades de ETR susceptibles de ser explotadas, desarrollar tecnologías de explotación y producción es un camino complejo. Dado que, estos elementos generalmente se encuentran a concentraciones de baja ley y nunca están como metales puros, sino más bien se hallan asociados a minerales como silicatos, óxidos, carbonatos, fosfatos, haluros e incluso muchas veces a residuos de otros yacimientos mineros [8]. En el mundo estos nuevos depósitos de ETR de baja ley se encuentran aproximadamente en un rango de concentraciones entre 10 a 300 ppm, lo que hace comercialmente difícil su explotación con las tecnologías convencionales. Por este motivo es necesario aumentar la base de conocimiento sobre la mineralogía de estos nuevos depósitos y su tratamiento con nuevas tecnologías hidrometalúrgicas eficientes [9].

Chile históricamente se ha enfocado en la minería del cobre, hierro, oro y plata, también del litio, yodo y del potasio. Con el objeto de ampliar y diversificar la industria minera el SERNAGEOMIN está llevando a cabo el Plan Nacional de Geología, realizando un análisis de la geoquímica de los suelos y un catastro de posibles fuentes de explotación, incorporando los ETR. A la fecha se han reportado zonas con concentraciones anómalas de tierras raras en las regiones XV, I y IV, especialmente con tierras raras livianas con concentraciones entre 10 a 500 ppm [10,11].

Una de las exploraciones más desarrolladas es el proyecto minero El Cabrito ubicado en la comuna de Penco, Cordillera de la Costa, VIII Región, que es la iniciativa de ETR más avanzada en Chile. Corresponde a un yacimiento de arcillas adsorbentes que cuenta con una planta piloto de procesamiento, en base a una ley de 200 a 3000 ppm de ETR totales, de los cuales el 60 % son lantánidos livianos [10]. También existen tres prospectos mineros de ENAMI y CChEN: Sierra Áspera, Cerro Carmen y Veracruz en la Cordillera de la Costa, de la III y IV Región, con depósitos considerables de *LREE* (760 ppm) y uranio, asociados a óxidos de hierro-apatita [12]. Además, la cámara chileno-alemana (Camchal) ha analizado contenidos de tierras raras en depósitos de relave de la minería del cobre, arrojando interesantes resultados de los contenidos de *LREE* y *HREE*, entre otros elementos [13].

Si bien la implementación de futuros proyectos de tierras raras en Chile representa oportunidades para el país, existen múltiples dificultades que deben enfrentar los inversionistas de proyectos de ETR, tales como: las exigencias ambientales vigentes, la alta inversión inicial y la poca experiencia de profesionales en materias extracción y procesamiento de tierras raras [9].

Dados estos antecedentes es importante desarrollar investigación que permita la entrega de información sobre la mineralogía de estos nuevos depósitos de ETR, nuevas metodologías

extractivas, así como el procesamiento hidrometalúrgico para concentrados de baja ley, que sea eficiente, sustentable con el medio ambiente y de bajo costo.

1.1.2. Técnicas de separación de los elementos lantánidos

Los minerales que contienen lantánidos comúnmente son lixiviados directamente con soluciones fuertemente ácidas o básicas, dando como resultado licores de lixiviación que contienen disueltos la mayoría de los elementos lantánidos contenidos en estos y que son difíciles de separar de forma individual.

En general se han descrito numerosos métodos de preparación y separación de lantánidos, pero existen dos sistemas principales utilizados actualmente para su separación:

- Sistema sólido-líquido, que hace uso de precipitación fraccionada o intercambio iónico. Sin embargo, la precipitación química tiene el problema de presentar la inestabilidad o redisolución de sus precipitados y, además, la gran cantidad de reactivos necesarios para generar esta precipitación viene a constituir otra fuente adicional de contaminación. Por otra parte, las técnicas de intercambio iónico (IX) generalmente son poco selectivas y solo permiten el tratamiento de pequeños volúmenes de licor. El IX se han utilizado principalmente en la producción de pequeñas cantidades de mezclas de ETR pesadas [14,15].
- Sistema líquido-líquido. Dentro de este sistema se considera la extracción por solventes (SX), que ha demostrado ser una tecnología muy eficiente de separación, enriquecimiento y purificación de una gran variedad de iones metálicos [16,17]. Esta técnica puede llegar a ser altamente selectiva, permitir el manejo de mayores volúmenes de licores de lixiviación, incurriendo en bajos costos de inversión y operación.

1.1.2.1. Extracción por solventes

La extracción por solventes (SX) dentro de un proceso de separación convencional es la operación unitaria que secuencialmente viene después de la lixiviación del mineral o concentrado. La extracción por solventes es básicamente una operación de transferencia de masa con reacción química en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles (acuosa y orgánica), donde un ion metálico se distribuye en cierta proporción entre estas dos fases. La alta especificidad de esta metodología radica en la utilización de un extractante disuelto en la fase orgánica, que presenta afinidad química hacia ciertas especies, reaccionando con estos iones en la interfase acuoso- orgánico.

La extracción por solventes ha sido aceptada como una de las tecnologías de separación y purificación de las tierras raras más apropiada dado que se pueden obtener importantes factores de separación entre lantánidos, dependiendo de la elección de las condiciones experimentales y los extractantes orgánicos. La separación de una mezcla de iones lantánidos, mediante extracción por solventes, generalmente requiere de una primera etapa que consiste en la separación de los lantánidos livianos (*LREE*) y pesados (*HREE*). Esta separación se ve favorecida por los elevados factores de separación generados entre ambos grupos, comparados con los factores de separación de los elementos adyacentes dentro de un mismo grupo de lantánidos [18,19]. Una vez conseguida esta separación el siguiente paso corresponde a un proceso de extracción selectiva. Para lograr este objetivo se requiere de extractantes muy específicos capaces de discriminar lantánidos de un mismo grupo.

Dentro de los extractantes orgánicos que han sido ampliamente estudiados en la separación de iones lantánidos, se encuentran los intercambiadores de cationes específicamente los derivados de ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico y ditiofosfínico, dado a la alta eficiencia en la extracción, selectividad y baja solubilidad en agua [20]. Algunos de estos agentes ligantes organofosforados son: el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) [21], el (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) (PC-88A) [22], el (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) (CYANEX 272) [23] y el ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (CYANEX 301) [24].

A pesar de que la separación de especies metálicas mediante extracción por solventes se ha utilizado eficientemente para tratar grandes volúmenes de solución a concentraciones medias y altas, esta tecnología deja de ser atractiva comercialmente para el tratamiento de soluciones en concentraciones bajas. Además, se deben considerar otras dificultades operacionales de la SX como, por ejemplo: los fenómenos de *entrainment* (arrastre mecánico de fases) y *crud* (borra), la formación de terceras fases estables en la interfase (emulsiones), problemas de volatilidad de solventes, especialmente en días cálidos, esto sumado a las múltiples etapas operacionales necesarias para lograr un producto de alta pureza. Específicamente, las pérdidas de solvente se acentúan cuando hay sílice y aluminosilicatos coloidales que contribuyen en gran medida a las deficiencias que presenta la técnica. Estas deficiencias hacen necesaria la búsqueda de nuevas metodologías alternativas que puedan contribuir a solucionar estas dificultades y que incorporen las ventajas sistemáticas de la técnica SX y en lo posible incremente su eficiencia.

1.1.2.2. Nuevas metodologías de separación

Una de las mayores ventajas de la extracción por solventes es el uso de extractantes orgánicos específicos que presentan ciertos grados de selectividad por especies iónicas y/o neutras. Por esta razón se han realizado variados estudios de separación de iones metálicos con metodologías novedosas que incorporan algunos extractantes comerciales utilizados en SX, por ejemplo: la **microencapsulación de moléculas extractantes (MC)**^[25] que considera la inclusión de los extractantes orgánicos dentro de una matriz polimérica sólida de alta porosidad, **las membranas líquidas (ML)** que consiste en una membrana líquida inmiscible e inmovilizada, que se sitúa entre dos fases fluidas, que contiene disuelto el extractante y las **nanopartículas magnéticas funcionalizadas con extractantes (NPM-F)**, que consiste en partículas de tamaño nanométrico, con una gran área interfacial para la adsorción, que poseen propiedades magnéticas y que podrían incorporar las moléculas de extractantes a su superficie mediante mecanismo de fisorción o quimisorción.

Estas metodologías están emergiendo como una alternativa viable a los procesos de separación convencionales ^[26,27], atribuible a su simplicidad operacional, a las pequeñas cantidades de extractante y solvente orgánico requeridas, junto con el bajo consumo de energía.

En esta Tesis Doctoral se estudió la recuperación de iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas mediante membranas líquidas de tipo emulsificadas (MLE) y nanopartículas magnéticas funcionalizadas (NPM-F), utilizando extractantes ácidos organofosforados.

1.1.2.2.1. Membranas líquidas emulsificadas

Las membranas líquidas emulsificadas (MLE) se forman cuando se preparan emulsiones dobles, ya sean del tipo orgánico-acuoso-orgánico (*o/w/o*) o acuoso-orgánico-acuoso (*w/o/w*). Pero solo las del tipo *w/o/w* poseen la capacidad de extraer y transportar iones presentes en soluciones acuosas. En este tipo de emulsiones la membrana emulsionada es la fase orgánica que se encuentra estabilizada por sustancias tensoactivas o surfactantes adecuados y se obtiene dispersando una emulsión primaria de tipo agua-orgánico (*water/oil*) en soluciones acuosas, formando el sistema disperso de doble emulsión acuoso-orgánico-acuoso (*water/oil/wáter*). Adicionalmente, a la fase membrana se le añade un agente transportador o *carrier* que permite el transporte específico de la especie de interés entre las dos fases acuosas, la de alimentación que contiene las especies a transferir y la de retroextracción o *stripping* o receptora, donde se acumulan las especies transportadas.

Muchos investigadores han estudiado la transferencia y separación de numerosas especies químicas mediante esta variante metodológica de la extracción por solventes, que ha sido empleada ampliamente en los campos de la tecnología química y farmacéutica, biotecnología, procesamiento de alimentos y en ingeniería ambiental [28]. Además, se ha aplicado efectivamente en la separación de gases, remoción de compuestos orgánicos, recuperación de varios iones metálicos desde soluciones de lixiviación en diferentes medios y como producto del tratamiento de aguas residuales o industriales, etc [29].

La incorporación de extractantes ácidos organofosforados a proceso de separación mediante MLE, presentaría la capacidad de satisfacer tanto la posibilidad de extraer, separar y concentrar selectivamente o colectivamente (dependiendo de los extractantes escogidos) iones metálicos lantánidos, presentes en soluciones acuosas en forma diluida. Este proceso ocurriría a una alta velocidad, utilizando una delgada membrana líquida que presenta una gran área interfacial, en un menor número de etapas y empleando un volumen muy pequeño de solvente orgánico. Las ventajas fundamentales de las MLE respecto a los procesos SX convencionales reside en que las operaciones de extracción y retroextracción (*stripping*) son combinadas en un sólo proceso, sumando a esto la posibilidad de disminuir tanto el consumo solvente orgánico, como de extractante, permitiendo que la metodología sea más amigable con el medio ambiente.

1.1.2.2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas

Las nanopartículas magnéticas (NPM) se han convertido también en una excelente propuesta para la separación y/o transporte de especies inorgánicas y orgánicas desde diferentes medios. Este tipo de adsorbentes combina los beneficios de los nanomateriales que poseen una alta razón área/masa, junto con propiedades magnéticas que facilitan su separación del medio de dispersión por medio de un campo magnético externo. La aplicación de las NPM ha sido estudiada en varias áreas, tales como: la administración de fármacos [30], la separación de proteínas [31], adsorción de iones metálicos pesados [32], de contaminantes orgánicos [33] y de compuestos orgánicos volátiles [34], etc. Para muchas de estas aplicaciones la modificación superficial de estos nanomateriales ofrece un amplio campo de desarrollo con aplicaciones en múltiples áreas. En general, la modificación superficial (funcionalización) consiste en recubrir estas nanopartículas con las especies y/o moléculas, cuyos terminales tengan grupos específicos (-OH, -COOH, -NH₂, etc.), capaces de interactuar preferentemente mediante adsorción física y/o química, con ciertos iones, moléculas o partículas [35].

Las nanopartículas magnéticas funcionalizadas (NPM-F) están constituidas por una estructura tipo *core-shell*, con un *core* o núcleo superparamagnético generalmente de magnetita y un *shell* formado por un recubrimiento orgánico o inorgánico que le confiere las propiedades selectivas para la adsorción de algunas especies.

El uso particular de NPM-F en procesos de remediación de aguas superficiales, mediante adsorción de iones metálicos pesados, ha ofrecido una separación química asistida magnéticamente (SQAM), aportando en selectividad y en eficiencia de separación [36,37]. Otro potencial de estos materiales adsorbentes es que son ideales para remover especies que se encuentran en concentraciones diluidas en soluciones acuosas [38].

La utilización de NPM-F en procesos de adsorción de iones metálicos con valor económico, han permitido el desarrollo de una nueva metodología hidrometalurgia conocida como Nano-Hidrometalurgia Magnética (NHM) [39]. La NHM consiste en capturar iones metálicos de interés desde soluciones acuosas mediante interacciones de tipo físicas y/o químicas entre agentes ligantes presente en la superficie de las NPM-F y los iones de interés. Luego las nanopartículas cargadas con los iones metálicos son recolectadas magnéticamente, de manera que su contenido de metal pueda ser fácilmente liberado y concentrado, utilizando un volumen menor de solución de remoción, mediante una etapa de desorción. Esto último permitiría la reutilización del material adsorbente en sucesivas etapas de adsorción-desorción.

Esta metodología presentaría ventajas respecto a los procesos convencionales de extracción por solventes (SX), como por ejemplo: eliminar el consumo de solvente orgánico, disminuir la cantidad de extractante, facilitar su separación del medio de dispersión aplicando un imán externo, disminuir los tiempos de extracción-adsorción, dada la elevada área superficial que presentan estos adsorbente.

Adicionalmente, la incorporación de extractantes ácidos organofosforados a la superficie de las NPM, entregaría la posibilidad de extraer y separar selectiva o colectivamente (dependiendo de los grupos funcionales en la superficie) iones lantánidos livianos presentes en soluciones acuosas diluidas, junto con las ventajas propias de la metodología.

1.2. PROYECTO DE TESIS

1.2.1. Resumen Proyecto de Tesis Doctoral

En esta Tesis Doctoral Titulada:” **ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN y CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS LANTANIDOS LIVIANOS, LANTANO, CERIO, PRASEODIMIO, NEODIMIO Y SAMARIO MEDIANTE METODOLOGÍAS ALTERNATIVAS: MEMBRANAS LÍQUIDAS Y NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS**”, tiene como objetivo principal sintetizar, caracterizar y aplicar estas metodologías, clasificadas como sistemas dispersos, en la separación de los elementos lantánidos livianos, desde soluciones acuosas diluidas. Las metodologías propuestas incorporarían mejoras en las eficiencias con respecto a técnicas convencionales de separación. Además, la utilización de extractantes organofosforados como agentes transportadores en las MLE y como agentes ligantes en las NPM-F, permitirían realizar una separación eficiente de los iones lantánidos livianos.

El proyecto de investigación de Tesis doctoral fue llevado a cabo en en dos secciones, cada una presentada en el Avance de Tesis N°1 y el Avance de Tesis N°2.

En el **Avance de Tesis N° 1** se estudió el uso de los extractantes organofosforados para extraer y separar iones lantánidos desde soluciones acuosas sintéticas, utilizando las metodologías de membranas líquidas emulsificadas. En primer lugar, se planteó estudiar la estabilidad coloidal del sistema de doble emulsión, con el fin de encontrar una estabilidad adecuada de tal forma que no exista pérdida, ni ganancia de volumen de emulsión primaria (*w/o*), por mecanismos de ruptura o hinchamiento. En segundo lugar se propuso estudiar la extracción de los iones lantánidos livianos, desde la fase acuosa externa de alimentación, y su transferencia, hacia la fase acuosa interna de retroextracción.

En el **Avance de Tesis N°2** se estudió la aplicación de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas funcionalizadas, con extractantes organofosforados, como material adsorbente de iones lantánidos livianos desde soluciones diluidas. En primer lugar, se definió estudiar la síntesis de nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico y luego su funcionalizaron con extractantes ácidos organofosforados. En segundo lugar, se propuso realizar la caracterización del material adsorbente obtenido mediante diferentes técnicas de análisis, con el fin evaluar las características físicas, químicas y magnéticas requeridas. En tercer lugar, se estudió su funcionamiento de las NPM-F como material adsorbente de iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas sintéticas diluidas. Se realizaron estudios para definir las condiciones experimentales óptimas para generar la adsorción de los iones y estudios para determinar la

cinética y equilibrio de adsorción. También, se efectuaron estudios de desorción de los iones desde las NPM-F cargadas y de reutilización del material adsorbente en sucesivas etapas de adsorción-desorción.

Finalmente se realizó un análisis general de todos los resultados de separación obtenidos y se propuso un esquema de separación basado en etapas de membranas líquidas emulsificadas y nanopartículas magnéticas funcionalizadas más eficiente para cada ion lantánido.

1.2.2. Hipótesis

El uso de las metodologías de membranas líquidas emulsificadas (MLE) con transportadores organofosforados, y de nanopartículas magnéticas funcionalizadas (NPM-F) con grupos fosforados terminales en la superficie, permitirán la separación de los elementos del grupo de lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas con las ventajas particulares de estas metodologías.

1.2.3. Objetivos

1.2.3.1. Objetivo general

Estudiar el comportamiento de separación de los elementos lantánidos livianos con las metodologías de membranas líquidas emulsificadas y nanopartículas magnéticas funcionalizadas. Comparar la eficiencia de sus resultados, con aquellos logrados mediante extracción por solventes. Proponer un procedimiento de recuperación de iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas, basado en el uso individual o integrado de las metodologías estudiadas.

1.2.3.2. Objetivos específicos

A continuación, se presentan los objetivos específicos desarrollados en los capítulos de esta Tesis:

- Capítulo 2
 - 1) Estudiar la especiación de iones lantánidos livianos, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario, en todos sus estados de oxidación a distintos pH en solución acuosa.

- Capítulo 3

- 2) Obtener membranas líquidas emulsificadas apropiadas en cuanto a estabilidad y condiciones del medio.
- 3) Estudiar la transferencia de los iones lantánidos con las membranas líquidas emulsificadas y realizar una planificación de las condiciones de transferencia necesarias para provocar su separación. Aplicar modelos adecuados de equilibrio y cinética de transferencia de los iones lantánidos a través de las diferentes membranas líquidas que permitan dar cuenta de su separación.

- Capítulo 4

- 4) Sinterizar y caracterizar las nanopartículas magnéticas funcionalizadas con los terminales organofosforados: fosfórico, fosfínico y ditiofosfínico.
- 5) Establecer las condiciones experimentales más apropiadas para provocar la adsorción de los iones lantánidos sobre las nanopartículas funcionalizadas.
- 6) Estudiar la cinética y equilibrio de adsorción de los iones lantánidos con las nanopartículas magnéticas funcionalizadas. Aplicar modelos adecuados de equilibrio y cinética de adsorción de los iones lantánidos sobre las nanopartículas magnéticas funcionalizadas.
- 7) Realizar estudios de adsorción-desorción de los iones y regeneración de los materiales adsorbentes sintetizados.

- Capítulo 5

- 8) Realizar un análisis general de todos los resultados de separación obtenidos y proponer un procedimiento de recuperación de iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas, basado en el uso individual o integrado de las metodologías de membranas líquidas emulsificadas y nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

1.2.4. Parte experimental general

1.2.4.1. Reactivos

a) Sales y óxidos de Lantánidos

- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a de 96 % de pureza y peso molecular de 433,02 g/mol.
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de 98,5 % de pureza y peso molecular 434,23 g/mol.
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. de 99,9 % de pureza y peso molecular 435,02 g/mol.
- Nd_2O_3 MERCK de calidad p.a. de 99 % de pureza y peso molecular 336,48 g/mol.
- Sm_2O_3 de calidad p.a. de 99 % de pureza y peso molecular 348,72 g/mol.

b) Soluciones estándares de iones lantánidos para las curvas de calibración

- Tres estándares monometálicos para espectroscopia de absorción atómica de grado material de referencia certificado (TraceCERT®), de la línea Sigma Aldrich: 1000 mg/L (La,Ce y Pr)
- Dos estándares monometálicos para ICP de grado material de referencia certificado, de la línea Merck: 1000 mg/L (Nd y Sm)

c) Ácidos y bases

- NaOH MERCK S.A de calidad p.a. y peso molecular de 40 g/mol.
- HNO_3 MERCK S.A. de calidad p.a. al 65%, de peso molecular 63,01 g/mol y densidad 1,39 g/mL a 20°C.
- HCl fumante MERCK S.A de calidad p.a. al 37%, de peso molecular 36,5 g/mol y densidad 1,19 g/mL a 20°C.
- H_2SO_4 MERCK de calidad p.a. de 95-97%, peso molecular de 98,08 g/mol y densidad 1,84 g/mL (25°C).
- HCOOH MERCK, de calidad p.a. de 98-100%, con un peso molecular de 46,03 g/mol y una densidad de 1,22g/mL (20°C).

d) Extractantes

- CYANEX 272: Reactivo Comercial provisto por CYTEC Chile. Líquido incoloro cuyo principio activo es el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{35}O_2P$ con una estructura molecular que se presenta en la Figura (3). Posee un peso molecular de 290 g/mol, una viscosidad de 142 cP a 25°C, una densidad de 0,92 g/mL a 24°C y una solubilidad en agua de 38 $\mu\text{g/mL}$ a 25°C y a pH 3,7. Su pureza mínima es del 85%.

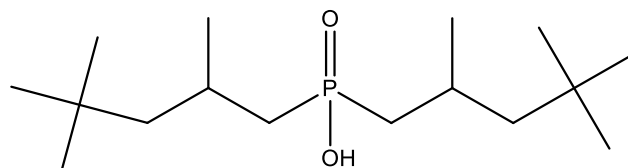


Figura 3. Estructura del ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.

- CYANEX 301: Reactivo Comercial provisto por CYTEC Chile. Líquido verdoso que posee como principio activo al ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico cuya fórmula molecular es $C_{16}H_{35}S_2P$ con una masa molar de 322 g/mol. Posee una viscosidad de 78 cP y una densidad de 0,95 g/cm³, ambas a 24°C. Su solubilidad en agua es de 43 $\mu\text{g/L}$ y su pureza es de 78 % como mínimo. Su estructura química se presenta en la Figura (4).

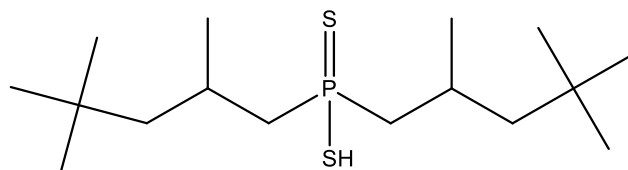


Figura 4. Estructura del ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico.

- D2EHPA: Es un reactivo líquido incoloro y corrosivo suministrado por MERCK S.A., cuyo principio activo es el ácido di(2-etilhexil) fosfórico que posee una fórmula molecular de $C_{16}H_{35}O_4P$, una masa molar de 322,42 g/mol, una densidad de 0,97 g/mL a 20°C y una pureza mínima de un 95%. Su estructura química se presenta en la Figura (5).

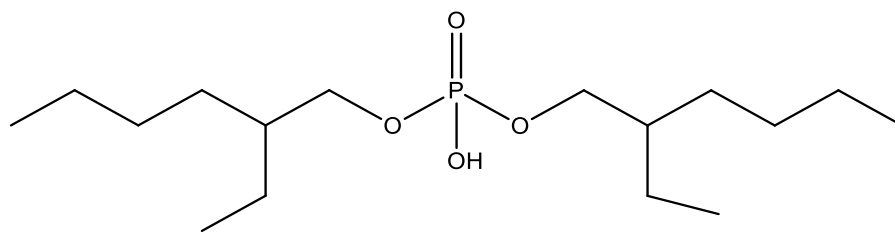


Figura 5. Estructura del ácido di(2-etilhexil) fosfórico.

e) Reactivo para la formación del complejo Arsenazo (III)-Ln

- Arsenazo III: Reactivo sólido levemente soluble en agua. Su fórmula molecular es $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$, posee un peso molecular de 776,37 g/mol. Corresponde al ácido 2,2'-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfonaftileno-2,7-bisazo) bisbenceno arsónico cuya estructura se presenta en la Figura (6). Reactivo suministrado por Sigma-Aldrich.

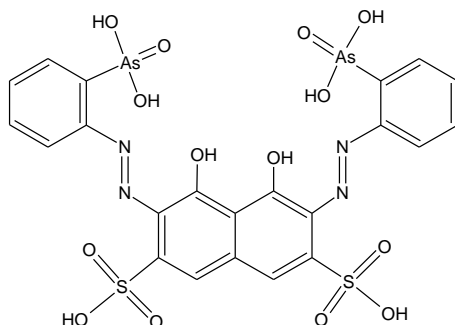


Figura 6. Estructura del Arsenazo III.

1.2.4.2. Equipos y materiales

- La medición del pH de las soluciones acuosas fueron realizadas mediante un equipo medidor de pH OAKLON modelo ION700, provisto de un electrodo de Ag/AgCl y un sensor de temperatura.
- Para la calibración de pH-metro se utilizaron estándares de calibración de pH Titripac® para pH 4, 7 y 10 provistos por MERCK S.A.
- Los reactivos sólidos, líquidos y las nanopartículas fueron masados en una balanza analítica Precisa 125A modelo 300-9251/F y Radwag modelo AS 220/C/2.
- Para la cuantificación de los iones lantánidos en soluciones acuosas monometálicas se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6175 de multiceldas, con un rango espectral de 190-1100 nm. Como recipiente de las muestras se usaron cubetas desechables de poliestireno de marca Jet Biofil.
- Para la cuantificación de los iones lantánidos en soluciones acuosas polimetálicas, se utilizó un Espectrofotómetro de masa con Plasma Inductivamente Acoplado ICP-MS, marca Agilent, modelo 7000, del Centro de Estudios Nucleares de la Reina a cargo de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), a quien se le solicitó sus servicios.

1.2.4.3. Procedimientos

a) Cuantificación de los iones lantánidos livianos en solución acuosa monometálicas

Por medio de la técnica espectrofotométrica del Arsenazo III se determinó el contenido total de lantánidos en soluciones acuosa monometálica, a una longitud de onda 660 nm [40]. Para la cuantificación se adicionan 3 mL de *buffer* HCOOH/HCOO⁻ de concentración 1M y pH 3,5 en cubetas espectrofotométrica de poliestireno. Luego se agrega un volumen de 100 µL de la solución de Arsenazo III y 100 µL de la solución problema o estándar. Posteriormente, se tapa, se agita por 30 segundos, hasta observar desarrollo de color característico del complejo Arsenazo III- Ln y se determina la absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis. Las soluciones estándares para la elaboración de las curvas de calibración se prepararon para los cinco iones entre concentraciones de 0,01mM hasta 1,2 mM.

b) Cuantificación de los iones lantánidos livianos en solución acuosa polimetálicas

Las concentraciones de los iones lantánidos en muestras acuosas con más de un elemento se realizaron con un espectrómetro ICP-MS, como prestación de servicios en el área de Metrología Química de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN).

CAPITULO 2. ESPECIACION QUÍMICA Y EXTRACCION POR SOLVENTES DE LOS IONES LANTANIDOS LIVIANOS

2.1. INTRODUCCION

Una de las tecnologías más utilizada para la recuperación de iones lantánidos desde soluciones acuosas es la extracción por solventes (SX). La extracción por solventes consiste en una operación de transferencia de masa con reacción química en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles (acuosa y orgánica), donde un ion metálico se distribuye en cierta proporción entre estas dos fases. La alta especificidad de esta metodología radica en la utilización de un extractante disuelto en la fase orgánica, que presenta afinidad química hacia ciertas especies metálicas. El extractante reacciona en la interfase acuoso-orgánico con el metal formando un complejo orgánico metálico por medio de enlaces coordinados dativos entre el metal y átomos O, N y S presentes en el compuesto orgánico.

A partir de 1990 a la fecha, se han llevado a cabo amplios estudios para la extracción por solventes selectiva de iones lantánidos utilizando variados extractantes orgánicos. Principalmente existen tres clases de extractante comerciales utilizados, los intercambiadores de cationes (o extractantes ácidos), extractantes de solvatación (o extractantes neutros) y los intercambiadores de aniones (o extractantes básicos)[16]. Dentro de estos, los intercambiadores de cationes específicamente los derivados de ácidos organofosforados, han sido ampliamente estudiados debido a la alta eficiencia en la extracción y selectividad[20].

Los extractantes ácidos organofosforados son moléculas que tienden a formar dímeros a través de enlaces puentes hidrógeno, tal como se representa en la Figura (7). En soluciones diluidas dicha dimerización aumenta con la disminución de la polaridad del solvente y en soluciones concentradas, las cuales son requeridas en procesos industriales, se ve favorecida la forma dimérica $(HR)_2$ [41].

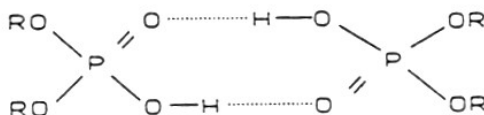
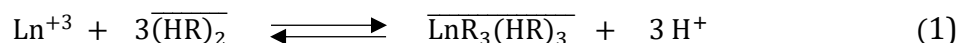


Figura 7. Forma dímérica de los extractantes ácidos organofosforados

El mecanismo implicado en la extracción de los iones metálicos con estos extractantes fue descrito por primera vez por Peppard y sus colaboradores [42] y ha sido comprobado en forma experimental por otros investigadores [43]. La Ecuación (1) se representa la reacción interfacial de

extracción de los iones lantánidos con extractantes ácidos organofosforados los cuales reaccionan con los iones metálicos intercambiando el protón lábil del hidroxilo por el metal.



Donde Ln^{+3} representa el ion metálico libre en fase acuosa y $(\text{HR})_2$ corresponde al dímero del extractante y la barra superior indica la fase orgánica. También se ha reportado la formación de otras especies orgánicas como $\text{LnR}_3(\text{HR})_2$ y MR_3 , pero, dado que en extracción por solventes se utilizan por lo general solvente orgánico de baja polaridad, por lo tanto, la existencia de la especie monomérica del extractante se descarta y la Ecuación (1) sería la reacción más apropiada para representar la reacción interfacial de extracción involucrada.

Dentro de los extractantes ácidos organofosforados estudiados en la separación y purificación de iones lantánidos se encuentran los extractantes derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico y ditiofosfínico. Algunos de estos agentes ligantes son: el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), el (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) (PC-88A), el (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) (CYANEX 272) y el ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (CYANEX 301).

El extractante D2EHPA fue uno de los primeros ligantes organofosforados investigados en la separación de elementos lantánidos. También se han realizado estudios con PC-88A, presentando mayores ventajas con respecto al D2EHPA relacionadas con mejores coeficientes de selectividad, que permiten eficiencias superiores en la separación y en el incremento en la eficiencia de sus retroextracciones (recuperación de los iones desde la fase orgánica cargada) según investigaciones de Morais y Ciminelli [44].

En investigaciones anteriores realizadas en el grupo de trabajo de se estudió la extracción por solventes de La/Ce/Pr/Nd, demostrándose que el grado de extracción de estos iones es mayor con D2EHPA seguidos correlativamente por PC-88A, CYANEX 272 y CYANEX 301. Sin embargo, con D2EHPA y PC88A no se genera una separación efectiva entre los iones. Por otro lado, con el extractante CYANEX 301 se logra la mejor separación de los iones metálicos, pero con eficiencias de extracción muy bajas, mientras que con el extractante CYANEX 272 se lograron eficiencias de extracción moderadas, y factores de selectividad que permiten ciertos grados de separación entre los iones lantánidos estudiados [45,46].

Por otro lado, para comprender de mejor forma el comportamiento de extracción de los iones, mediante las metodologías basadas en SX, es necesario tener conocimiento sobre la especiación de los iones a extraer. Esta comprensión es fundamental para proponer y definir variables

experimentales, tales como el tipo de extractante a utilizar y el pH de trabajo de las soluciones acuosas, entre otras.

La especiación se refiere a la forma química en que los elementos aparecen en un sistema. También puede referirse a la distribución cuantitativa de un elemento (definición IUPAC). La especiación considera el estado de oxidación, concentración y composición de cada una de las especies presentes en un sistema químico, la forma de los iones metálicos en solución acuosa que pueden cambiar las propiedades cinéticas y termodinámicas de las reacciones químicas que se llevan a cabo. La formación de pares iónicos y/o iones complejos en solución acuosa puede tener un efecto importante sobre procesos como: redox, la solubilidad, disponibilidad química y bioquímica, etc. La realización de un análisis de especiación en un sistema es útil para explicar la reactividad de las especies presentes en distintas condiciones, ya sea de pH, potencial electroquímico, solubilidad, etc.

La especiación de los iones lantánidos en fase acuosa en función del pH es fundamental para comprender el comportamiento de extracción mediante las metodologías basadas en extracción por solventes (*SX*). En la medida que el pH aumenta la cantidad de iones hidroxilos también aumenta formando variadas especies con los iones metálicos, algunas solubles como los complejos con carga e insolubles como los complejos neutros que consecuentemente precipitan. En estas condiciones, los complejantes organofosforados compiten con los iones hidroxilos por los iones lantánidos. Sin embargo, estos extractantes orgánicos no poseen la suficiente fuerza ligante capaz de desplazar al ion hidroxilo cuando este ya es parte de la esfera de coordinación del ion complejo lantánido. Este comportamiento se puede explicar mediante la teoría ácido-base duros-blandos (*HSAB*) [47], modelo que es ampliamente utilizado en Química de Coordinación, dado que permite explicar la estabilidad de los complejos y sus mecanismos de reacción. La teoría *HSAB*, consiste en clasificar las especies químicas según el comportamiento ácido y base definido por Lewis, asignando los términos duros y blandos a las especies que cumplen con ciertas características específicas [48]. La esencia de la teoría es que los ácidos blandos con bases blandas y los ácidos duros con bases duras, reaccionan más favorablemente formando enlaces mucho más fuertes. Los iones lantánidos son considerados ácidos duros y por lo tanto en el ámbito de la química de coordinación reaccionarán preferentemente con el ligando con mayor dureza formando el complejo más estable. Desde este punto de vista, los iones hidroxilo son una base más fuerte (dura) que los extractantes organofosforados, por lo que los iones lantánidos reaccionarían preferentemente con esta base. Por lo tanto, un análisis de las curvas de especiación química de los elementos lantánidos en fase acuosa en función del pH permitiría

establecer un rango de pH en el cual los iones de La, Ce, Pr, Nd y Sm se encuentren principalmente como iones libres. Dado que, los iones libres presentan una esfera de coordinación sólo con moléculas de agua, las cuales tienen poder ligante muy débil, que pueden ser fácilmente desplazadas por ligantes más fuertes como los extractantes organofosforados, facilitando la formación de complejos Ln-extractantes en la fase orgánica.

Por lo tanto, en este Capítulo 2 se planteó en primer lugar realizar un estudio de la especiación química de los iones lantánidos livianos con estado de oxidación +3, en diferentes medios acuosos, con la finalidad de seleccionar condiciones del medio más apropiado para la extracción de estos iones mediante las metodologías basadas en SX. En segundo lugar, se realizó un estudio exploratorio de extracción por solvente de lantano(III), cerio(III), praseodimio(III), neodimio(III) y samario(III) desde soluciones acuosas diluidas, utilizando como extractante el ácido di(2-etilhexil) fosfórico "D2EHPA", el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfónico "CYANEX 272" y el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfónico "CYANEX 301"

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Equipos y materiales

- La agitación aplicada al proceso de extracción *batch* de los iones lantánidos se llevó a cabo en un agitador del tipo orbital provisto por un baño termorregulado, ambos de Polyscience cuyos modelos son SH-20L y 20L-M, respectivamente.
- El contacto entre la fase acuosa de alimentación y la fase orgánica con el extractante fue realizada en matraces Erlenmeyer de 100 mL.

2.2.2. Procedimientos

2.2.2.1. Especiación química de los iones lantánidos livianos en medios acuosos

La especiación de los iones lantánidos en función del pH se obtuvo con CHEAQS Pro, el cual es un programa computacional para calcular equilibrios químicos en sistemas acuosos. Como datos de entradas se consideraron las soluciones acuosas con el ion lantánido correspondiente a una concentración de 1mM (140ppm aprox.) y se incluyeron todos los demás cationes y contraiones presentes.

2.2.2.2. Experimentos de extracción por solventes en *batch*.

Todos los experimentos de extracción por solventes fueron realizados en *batch* de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se contactan 25 mL de fase orgánica que contiene el extractante disuelto en kerosene con 25 mL de fase acuosa la cual contiene un tipo de ion lantánido disuelto a pH4 con y sin *buffer*. El contacto se realiza dentro de un matraz Erlenmeyer de 100 mL el cual es sellado. El proceso de extracción se efectúa en un agitador orbital provisto de un baño termostático a una temperatura de 25°C, la extracción se realiza con agitación constante de 150 rpm por 24 horas. Concluido este periodo, se procede a separar la fase acuosa agotada (refino) de la fase orgánica “cargada” con la ayuda de una pipeta Pasteur. Luego, como proceso de limpieza, la fase acuosa se vierte en embudos analíticos cubiertos con papel filtro de plegado simple, con el fin de retener la fase orgánica en caso de arrastre. Una vez concluido el proceso de separación, se procede a determinar las concentraciones de los iones Ln^{+3} en las soluciones acuosas de alimentación y refino, mediante la técnica espectrofotométrica de Arsenazo III. El contenido total de iones lantánidos en la fase orgánica se determinó por medio de un balance de masa.

En los experimentos exploratorios realizados se utilizó, una concentración de 40 mM de extractante en la fase orgánica, como solvente orgánico Kerosene de aviación Jet-A1 suministrado por ENEX S.A. Mientras que, la solución de alimentación estuvo constituida por 1 mM de ion lantánido ajustada a pH 4 con soluciones de 0,1 M de NaOH y 0,1 M de HNO₃, en cambio cuando fue requerido mantener fijo este valor de pH, se utilizó como agente *buffer* el ácido 3-cloropropionico, cuyo pK_a es 3,98 (20°C), a una concentración de 0,2 M.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo 2, los resultados y discusión se dividen en dos secciones principales: En la sección 2.3.1. se presentan los resultados del estudio de especiación química de los iones lantánidos liviano, con estado de oxidación +3, realizado a diferentes pH y medios acuosos. La sección 2.3.2. contiene los resultados de extracción por solvente de lantano(III), cerio(III), praseodimio(III), neodimio(III) y samario(III) desde soluciones acuosas diluidas, utilizando como extractante el ácido di(2-etilhexil) fosfórico “D2EHPA”, el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico “CYANEX 272” y el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico “CYANEX 301”.

Para cuantificar el grado de extracción en los experimentos de SX se utilizó el porcentaje de Extracción (%E), presente en la Ecuación (2).

$$\%E = \left(\frac{m_{org}}{m_{ali}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{[M^{+3}]_{org} \cdot V_{org} - [M^{+3}]_{ref} \cdot V_{ali}}{[M^{+3}]_i \cdot V_{ali}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Donde “m” corresponde a la masa del ion metálico y los subíndices ““org” y “ali”, hacen alusión a la fase orgánica y acuosa de alimentación respectivamente, mientras que el subíndice “i” da cuenta de la cantidad de iones iniciales en la alimentación y “ref” en el refino, es decir en el tiempo final del proceso. Por lo tanto $[M^{+3}]_{ali}$ y $[M]_{ref}$ representan la concentración inicial en la alimentación y final en el refino del ion lantánido, respectivamente. Así también, V_{ali} es el volumen de la fase acuosa de alimentación y V_{org} el volumen de la fase orgánica.

2.3.1. Especiación química de los iones lantánidos livianos a distintos pH.

Antes de iniciar estudios de extracción por solventes de los iones lantánidos livianos con los extractantes ácidos organofosforados, es necesario obtener las curvas de especiación química de estos iones en solución acuosa a diferentes pH. Adicionalmente, se debe considerar las diferentes especies complejante presentes en solución acuosa, ya que podrían disminuir la fracción de catión libre, influyendo en la eficiencia de extracción de estos iones. Estos diagramas de especiación permiten entregar una mayor claridad para identificar las especies químicas involucradas en la reacción química interfacial de extracción.

2.3.1.1. Especiación en medio cloruro, nitrato y sulfato.

Se realizó un estudio de especiación química en medio acuoso para cada ion lantánido en un rango de pH entre 1 y 14 y un medio mixto de aniones cloruro, nitrato y sulfato. Para elaborar las curvas de especiación química se consideraron como parámetros constantes la concentración del catión en 1 mM y la concentración de cada especie aniónica en 20 mM. Los perfiles de especiación obtenidos para La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Sm(III) se presentan en la Figuras 8(a), 8(b), 8(c), 8(d) y 8(e).

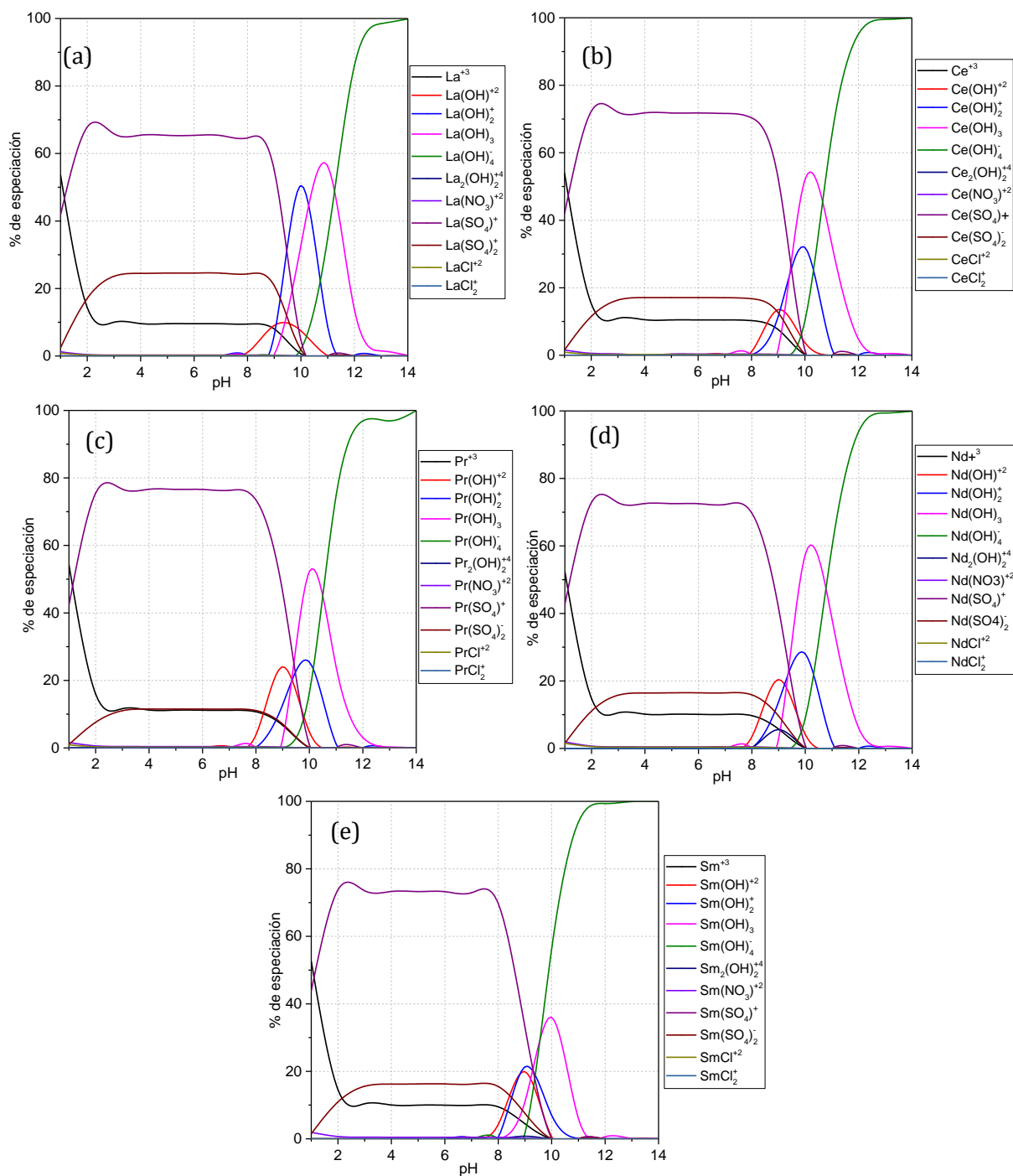


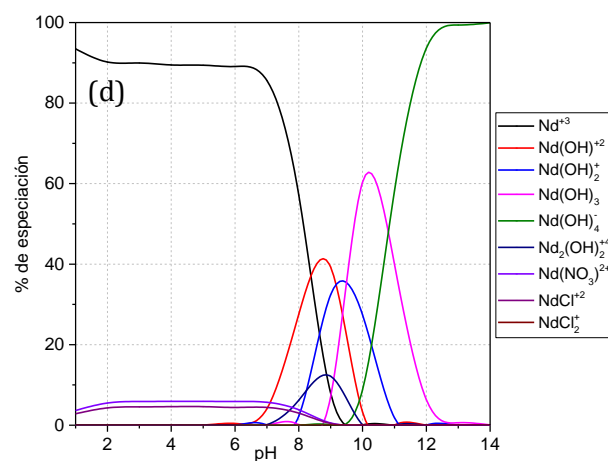
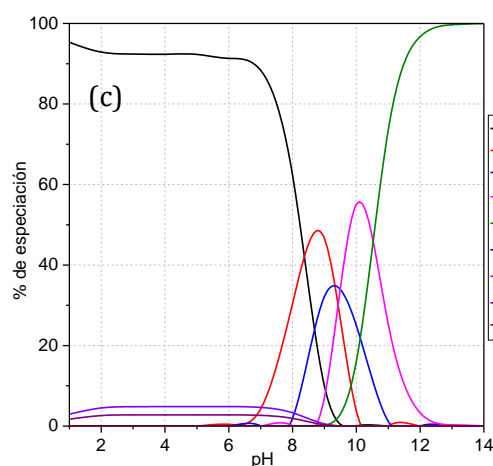
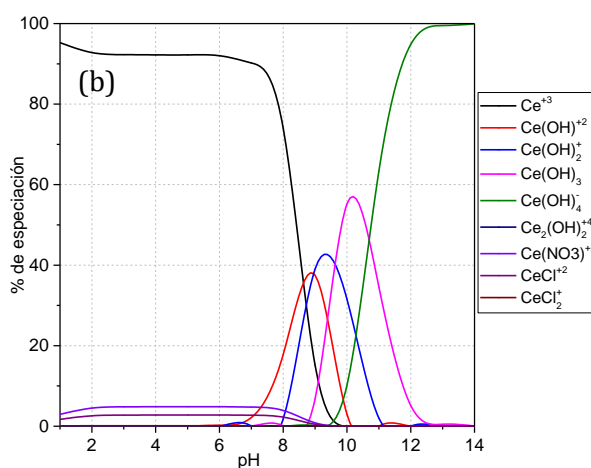
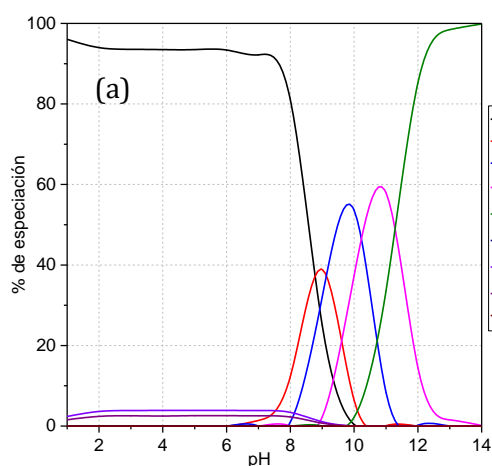
Figura 8. Especiación química en medio cloruro, nitrato, sulfato: (a) lantano; (b) cerio; (c) praseodimio; (d) neodimio; (e) samario.

En la Figura (8) se observa que, en las condiciones experimentales establecidas, los diagramas de especiación para los cinco iones lantánidos son muy similares. En todos ellos se evidencia que, entre pH 2 y 10, el catión libre no supera el 20 % de la totalidad de las especies. Así mismo, en este mismo rango de pH aproximadamente, se observa la presencia adicional de dos especies, la más

abundante es el catión monosulfato de lantánido y en menor presencia el anión disulfato de lantánidos. Luego a pH mayores a 7 comienzan a formarse las especies hidroxiladas hasta que a pH mayores a 12 la especie aniónica $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ se convierte en la especie química predominante.

2.3.1.2. Especiación en medio cloruro y nitrato.

Se realizó un segundo estudio de especiación química en medio acuoso de cada ion lantánido, en un rango de pH entre 1 y 14, pero esta vez en medio cloruro y nitrato. Para elaborar las curvas de especiación química se consideraron como parámetros constantes la concentración del catión en 1 mM y la concentración de cada especie aniónica en 20 mM. Los perfiles de especiación obtenidos para La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Sm(III) se presentan en la Figuras 9(a), 9(b), 9(c), 9(d) y 9(e), respectivamente.



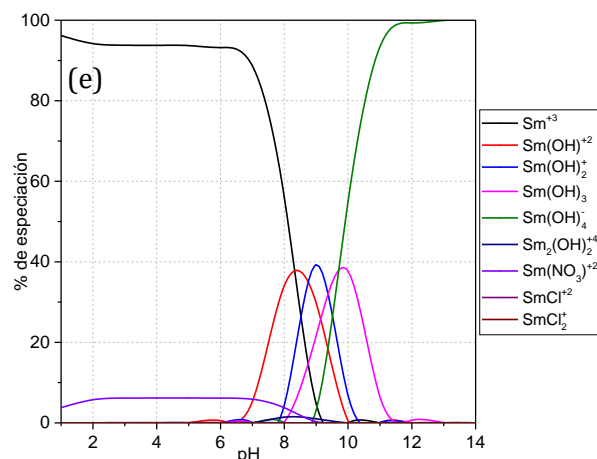


Figura 9. Especiación química en medio cloruro y nitrato: (a) lantano; (b) cerio; (c) praseodimio; (d) neodimio; (e) samario.

En la Figura (9) se observa que, en las condiciones experimentales establecidas, las curvas de especiación para los cinco iones lantánidos son muy similares. Así mismo se evidencia que el catión libre de cada lantánido es la especie predominante en un amplio rango entre pH 1 a 8, aproximadamente. Esta condición favorecería la reacción interfacial entre el ion lantano y el extractante ácido.

En adición, a estos estudios de especiación, se observó en experimentos preliminares la presencia de cierto grado de turbidez u opalescencia en fases acuosa de alimentación a altas concentraciones de Ln^{+3} en medio sulfato. Esto concuerda con las curvas de especiación química realizada en este medio, observándose la fuerte presencia de especies iónicas intermedias de sulfato de Ln^{+3} , que a altas concentraciones podrían desencadenar precipitados importantes. Por lo tanto, este medio no es adecuado para utilizar la tecnología de SX. En cambio, este comportamiento no se advirtió en los medios cloruro y nitrato, lo cual fue corroborado con las curvas de especiación (Figura 9), donde se observa que los iones lantánidos se encuentran en forma de catión libre en un amplio rango de pH, debido a esto se seleccionó el medio nitrato y cloruro para todos los experimentos posteriores de extracción por solventes.

2.3.2. Extracción por solventes de los iones lantánidos con extractantes organofosforados.

Se realizó un conjunto de experimentos de extracción por solventes de los cinco iones lantánidos, desde soluciones a pH 4 con y sin *buffer*, con los tres extractantes organofosforados, manteniendo fijas las demás condiciones de trabajo. La fase orgánica estuvo constituida por cada uno de los tres extractantes considerados en este estudio a una concentración de 40 mM, mientras que la fase de

alimentación monometálica por cada uno de los cinco iones tierras raras en concentración de 1 mM. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla (2).

Tabla 2. Porcentajes de extracción de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Sm(III) desde soluciones de alimentación sin *buffer*(s/b) y con *buffer* (c/b).

Ln	% de extracción					
	D2EHPA		CYANEX 272		CYANEX 301	
	s/b	c/b	s/b	c/b	s/b	c/b
La	96,6	92,7	20,1	59,3	9,7	24,4
Ce	90,7	93,8	37,0	91,3	12,1	20,7
Pr	95,4	95,5	45,5	95,2	18,3	34,9
Nd	94,7	96,4	31,8	94,3	7,9	9,8
Sm	90,8	94,8	53,1	92,9	24,8	45,6

En la Tabla (2) se observa que, independiente del medio acuoso, con D2EHPA se logran porcentajes de extracción altos y similares para los cinco iones. Por otro lado, con los demás extractantes, se observa que la eficiencia de extracción se incrementa con la presencia del *buffer* en la fase acuosa. Este fenómeno se puede explicar mediante la reacción química interfacial de extracción, de los iones con estos extractantes ácidos, la cual ocurre por medio de un intercambio iónico de protones por los iones lantánidos, liberando estos protones hacia la alimentación. Por lo tanto, en soluciones de alimentación sin *buffer* el pH tiende a disminuir con el transcurso de la reacción interfacial de extracción, dificultando el flujo de iones extraídos y más aún cuando el pH alcanza valores menores a los pK_a respectivos de estos extractantes ($pK_a \sim 3$ [46]). Por otro lado, en las soluciones de alimentación con *buffer* los protones liberados a la alimentación son neutralizados permitiendo mantener el pH en 4. Esto permite que las moléculas de extractante se encuentren mayoritariamente desprotonadas lo que explicaría el aumento del grado de extracción observado. Otro hallazgo importante que destaca en los resultados es la diferencia obtenida en los grados de extracción de los iones con CYANEX 272 y CYANEX 301, lo cual podría ser de utilidad para lograr una separación más selectiva entre estos iones.

De acuerdo, a los resultados obtenidos en este capítulo, se demuestra que el medio más apropiado para realizar la extracción por solvente es un medio libre de iones sulfatos, dado que se generan precipitados importantes de los iones lantánidos. Para utilizar la tecnología de extracción por solventes u otras metodologías, cuyos principios fundamentales se basen en la SX, es importante

definir el pH de la solución acuosa que contiene los iones Ln^{+3} , ya que este determina la especiación de las especies involucradas y por lo tanto la eficiencia de extracción.

Según los resultados de especiación en medio nitrato y cloruro, entre pH 1 y 5,5, los iones lantánidos no forman compuestos hidroxilados, prevaleciendo la forma de catión libre. Además, según datos de pK_a aparente de estos extractantes, a pH mayores a 3 la mayoría de las moléculas de extractante se encontrarían desprotonadas. En trabajos anteriores de extracción por solventes de iones lantánidos con estos extractantes, se determinó que a pH 5 se obtienen los valores más altos de porcentajes de extracción, sin embargo, pH 4 se logran porcentajes de extracción intermedio y grados de selectividad importantes entre los iones [45]. Por lo tanto, considerando los resultados y la información obtenida, se consideró que el pH 4 es el más apropiado para implementar las metodologías alternativas propuestas, que incorporen extractantes ácidos organofosforados, con la finalidad de separar y recuperar de iones lantánidos. Adicionalmente, se confirmó que los extractantes orgánicos seleccionados reaccionan con los iones lantánidos logrando la extracción de estos desde soluciones acuosas de mayor a menor grado con D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301. Estos resultados concuerdan con investigaciones anteriores, garantizando que la incorporación de estos extractantes en la formulación de membranas líquidas emulsificadas y en la síntesis de nanopartículas magnéticas funcionalizadas, podrían ser alternativas hidrometalúrgicas novedosas para recuperar iones lantánidos.

2.4. CONCLUSIONES (RESUMEN).

- Mediante las curvas de especiación se determinó que el medio acuoso de alimentación con sulfato no es favorable para el proceso de extracción por solvente de los iones lantánidos, dado que disminuye el porcentaje de catión soluble mediante la precipitación de sulfatos de lantánidos.
- Se determinó que entre pH 3 y 5,5 se encuentran las condiciones de pH más adecuadas para la extracción de los iones lantánidos desde medios acuosos.
- Se confirmó que los iones lantánidos son extraídos desde soluciones acuosas diluidas de mayor a menor grado con D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301.
- Dependiendo de los objetivos operacionales es posible obtener altos grados de extracción de los iones Ln^{+3} desde soluciones de alimentación con *buffer* o interesantes grados de separación entre los iones utilizando soluciones de alimentación sin *buffer*.

CAPITULO 3. MEMBRANAS LIQUIDAS EMULSIFICADAS

3.1. INTRODUCCION

Una membrana es una barrera semipermeable entre dos fases fluidas. Existe una gran variedad de membranas destacando las de material sólido como las poliméricas e inorgánicas (membranas de primera generación), las cuales son usadas comercialmente en muchas aplicaciones relacionadas con procesos que involucran la separación de gases, separación de macromoléculas, purificación de aguas, entre otras [49]. También, se han desarrollado una segunda generación de membranas denominada membranas líquidas, que consisten en una fase líquida inmiscible que separa a otras dos fases fluidas e inmiscibles con la membrana líquida. En este tipo de sistemas comúnmente se incorpora a la membrana, un agente transportador, que es capaz de transferir selectivamente especies entre las otras dos fases por medio de diversos mecanismos [50], donde la fuerza impulsora del proceso de transferencia es el gradiente de potencial químico de las especies a transportar. El uso de una fase líquida como membrana (membrana de segunda generación) aumenta el flujo de los solutos, debido a que los coeficientes de difusión en líquidos son de varios órdenes de magnitud mayores que en los sólidos (membrana simple o de primera generación).

El concepto de membrana líquida (ML) fue introducido, por Li y colaboradores hacia fines de los años sesenta, para la separación de mezclas de componentes orgánicos [51]. Su aplicación en la recuperación de metales fue descrita primero por Cussler y su grupo hacia fines de la década siguiente [52]. Muchos investigadores han estudiado la transferencia y separación de numerosas especies químicas mediante esta variante metodológica de la extracción por solventes, que ha sido empleada ampliamente en los campos de la tecnología química y farmacéutica, biotecnología, procesamiento de alimentos y en ingeniería ambiental [28]. Además, se ha aplicado efectivamente en la separación de gases, remoción de compuestos orgánicos, recuperación de varios iones metálicos desde soluciones de lixiviación en diferentes medios y como producto del tratamiento de aguas residuales o industriales, etc [53].

Las ML más adecuadas para transferir iones metálicos considera dos fases líquidas acuosas separadas por una solución orgánica inmiscible e inmovilizada, membrana líquida propiamente tal, donde una de las fases acuosas es la denominada cargada o de alimentación, que contiene las especies a transferir, y la otra de retroextracción, *stripping* o receptora, donde se acumularán las especies transportadas. Con las membranas líquidas se podría lograr la separación de los componentes de una determinada mezcla, si uno de ellos es capaz de moverse a través de la membrana más rápido que otro. Por lo tanto, sería factible conseguir la separación mediante un

control cinético del proceso. Adicionalmente, la transferencia de iones a través de la membrana líquida sería una herramienta poderosa que destacaría por sobre otras técnicas de separación, ya que combina de forma simultánea las etapas de extracción y retroextracción. Además, por ser una metodología adecuada para el tratamiento de grandes volúmenes de soluciones que contienen concentraciones muy bajas de solutos. Estas propiedades las convertiría en una metodología ideal para la producción industrial, debido a su simplicidad operacional, a su configuración modular, al bajo consumo de energía y a su compatibilidad con el medio ambiente [50].

Dentro de las membranas líquidas se pueden encontrar principalmente tres tipos de mecanismos de transporte que a su vez pueden ser subdivididos en otros[50]:

- Transporte simple o pasivo: Se produce en membranas de primera generación donde los solutos pasan a través de la membrana debido a su solubilidad en ella y su transferencia se detiene cuando se alcanza el equilibrio de potenciales químicos. Dentro de este tipo de transporte, también es posible lograr la difusión pasiva seguida de una reacción química en la fase receptora, con esto se aumenta la capacidad y selectividad del transporte.
- Transporte facilitado: Se produce en membranas de segunda generación donde el agente disuelto en la membrana líquida actúa como transportador o *carrier* de los solutos que se desean transferir de la fase cargada hacia la receptora.
- Transporte facilitado acoplado: También se produce en membranas de segunda generación y se asemeja al transporte facilitado pero el *carrier* acopla el flujo de dos especies en el mismo sentido (co-corriente) o en sentido contrario (contra-corriente). En este último caso existiría la ventaja de poder transferir una de las especies en contra de su gradiente de concentraciones.

Adicionalmente, existen dos configuraciones definidas que permiten la inmovilización de una fase líquida con otras dos fases inmiscibles dando origen a la membrana líquida. Tales configuraciones se conocen como, membranas líquidas emulsificadas o tensoactivas (MLE) y membranas líquidas soportadas o de soporte sólido (MLSS) [50]. Las del primer tipo, debido a que son un sistema disperso, generan una mayor área interfacial por unidad de volumen en comparación a las segundas lo que las convierte en la configuración más apropiada para desarrollar operaciones de transferencia de masa.

Es por esta razón que en esta Tesis doctoral, Capítulo 3, se propuso estudiar esta metodología de MLE incorporando en la membrana orgánica extractantes ácidos organofosforados lo cuales

permitirían extraer, separar y concentrar iones lantánidos livianos desde soluciones sintéticas diluidas, con las ventajas particulares de esta variante metodológica de la SX.

La configuración fundamental de este sistema membranas líquidas emulsificadas utilizadas para separar iones, se constituye de una fase orgánica intermedia estanca que separa otras dos fases acuosas en un sistema de doble emulsión acuoso-orgánico-acuoso conocido por su sigla en inglés como *water-oil-water* (*w/o/w*). La preparación de la doble emulsión y por lo tanto de la MLE, se realiza en dos pasos. En la primera etapa se forma una emulsión primaria (E1) del tipo acuoso-orgánico (*w/o*), en donde la solución ácida de retroextracción o aceptora de metales se dispersa en la fase orgánica o membrana, que está compuesta por el solvente orgánico, el extractante ácido organofosforado que es responsable del transporte selectivo de los iones lantánidos y una sustancia tensoactiva (HLB inferior a 7), cuya función es cumplir como agente estabilizador del sistema disperso. En la segunda etapa esta emulsión E1 se dispersa en una fase acuosa de alimentación o donora, que contiene los iones Ln^{+3} de interés, formándose de este modo la emulsión doble (E2), acuoso-orgánico-acuoso (*w/o/w*), tal como se presenta en la Figura (10).

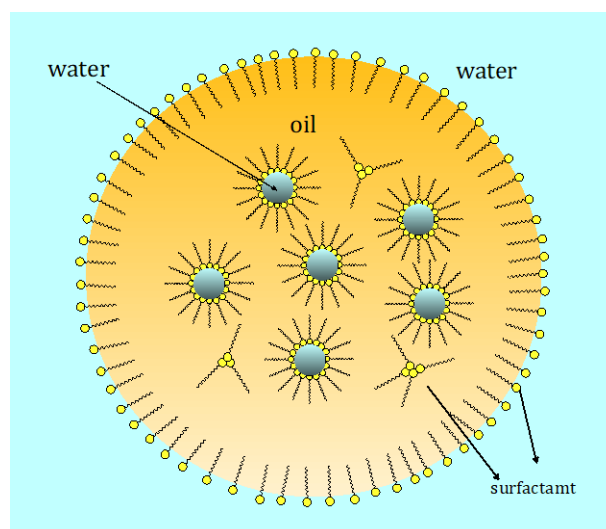


Figura 10. Emulsión doble acuoso-orgánico-acuoso (*water-oil- water*)

En este sistema de doble emulsión la transferencia de masa de los iones Ln^{+3} de interés ocurre desde la fase acuosa externa de alimentación hacia la fase acuosa interna de retroextracción o de *stripping*. El transporte de las especies iónicas se rige por un proceso de transferencia de masa que acopla dos reacciones químicas simultáneas, la extracción y la retroextracción, con la difusión del complejo por la membrana, descritas de la siguiente forma:

- 1) En la etapa de extracción el ion Ln^{+3} reaccionaría químicamente con moléculas de extractantes, en la interfase alimentación-membrana, de acuerdo con el tipo de especie química que el ion metálico este formando en solución acuosa y a la funcionalidad del extractante.
- 2) En la etapa de difusión el complejo extractante-metal difunde por la membrana desde la interfase externa hacia ha interfase interna.
- 3) En la etapa de retroextracción se genera la ruptura del complejo Ln -extractante, en la interfase membrana-*stripping*, por medio de la acción de la solución receptora siguiendo un mecanismo coherente con la reacción de extracción.

En el caso particular del transporte de cationes a través de membranas líquidas, utilizando extractantes ácidos de la familia de organofosforados, se ha descrito que el mecanismo de transferencia involucrado obedece a uno de tipo facilitado acoplado en contra-corriente [54]. Es decir, se produciría el transporte simultáneo de iones lantánidos desde la alimentación hacia la solución de retroextracción y en sentido contrario de H^+ . La fuerza motriz que regula el proceso de transferencia es específicamente el flujo de protones a través de la membrana, que a su vez depende de la diferencia de pH o acidez entre ambas soluciones acuosa (alimentación/*stripping*). Este tipo de mecanismo de transferencia a través de la MLE para los iones lantánidos livianos con extractantes ácidos organofosforados, se presenta en el esquema de la Figura (11).

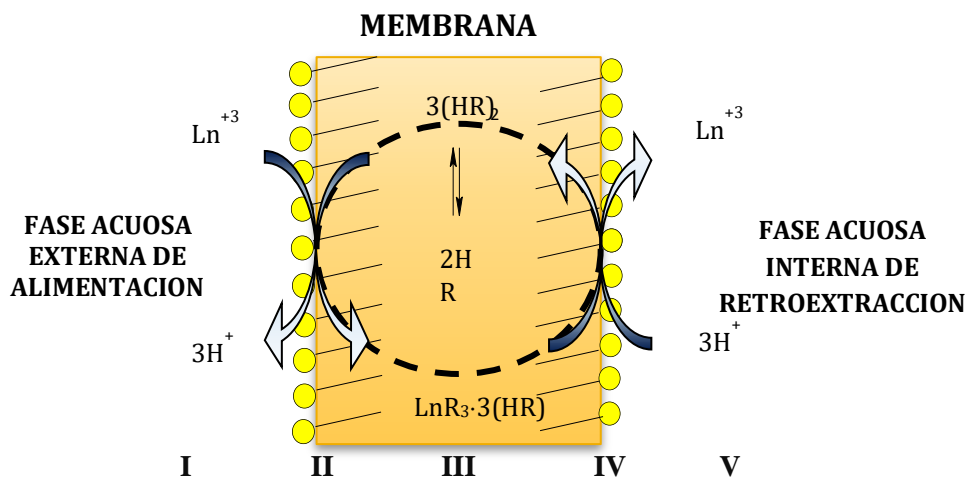


Figura 11. Esquema de transferencia acoplada de los iones lantánidos.

En la Figura (11) se puede diferenciar las siguientes etapas fundamentales del mecanismo de transferencia de masa acoplado de Ln^{+3} y H^+ en contra-corriente [54].

- I Difusión de los iones lantánidos (III) hacia la interfase externa de los glóbulos de E2 entre la solución de alimentación y la MLE
- II Formación del complejo Ln-extractante en la interfase externa del glóbulo de E2 entre la alimentación y la MLE.
- III Difusión del complejo Ln-extractante ($\text{LnR}_3 \cdot (\text{HR})_3$) a través de la membrana líquida emulsificada hacia la interfase interna membrana-*stripping*.
- IV Ruptura del complejo Ln-extractante y regeneración del extractante ácido en la interfase interna membrana-*stripping*.
- V Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa de retroextracción o *stripping* y del extractante protonado hacia la interfase externa alimentación membrana.

Para que el proceso de extracción y transferencia de los iones lantánidos mediante MLE sea eficiente se requiere obtener una emulsión doble que cumpla con ciertos parámetros de estabilidad, que permitan su utilización eficiente en procesos de separación. Por lo tanto, se requiere comprender algunos fenómenos relacionados con la estabilidad de los sistemas de doble emulsión. En principio se conoce que una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles. Sin embargo, pueden convertirse en dispersiones cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensoactivos que presentan la capacidad de disminuir la tensión interfacial debido a que se adsorben en la interfase, disminuyendo las interacciones repulsivas entre las fases inmiscibles. No obstante, existen ciertos mecanismos de inestabilidad del sistema emulsionado que pueden poner en cuestionamiento el uso de las MLE en procesos de separación, como por ejemplo: a) coalescencia de las gotas acuosas internas dentro del glóbulo mayor b) coalescencia de los glóbulos de emulsión E2 suspendidas en la fase acuosa externa, c) expulsión o fuga de las gotitas internas debido a la ruptura de la película delgada de membrana, generando la interacción entre la fase interna y externa, d) hinchamiento debido a la permeación de agua por difusión a través de la membrana o por formación de micelas inversas por exceso de tensoactivo^[55].

Los factores que pueden causar estos fenómenos de inestabilidad de la emulsión son múltiples, tales como: la concentración del surfactante, del extractante, la concentración inicial del soluto en la fase acuosa externa, el pH de la fase acuosa externa e interna, la velocidad y tipo de agitación para formar la emulsión primaria, el tiempo y la velocidad de agitación de la E2, la temperatura, la razón de volúmenes de membrana/f.ac. interna y E1/f. ac. externa, entre otros factores ^[56].

Por lo tanto, en este Capítulo 3 se planteó en primer lugar estudiar la estabilidad del sistema de doble emulsión, con el objetivo de encontrar las condiciones experimentales apropiadas para

formular un sistema emulsionado donde no se genere pérdida, ni ganancia de volumen de emulsión primaria (*w/o*), a través de mecanismos de ruptura o hinchamiento. En segundo lugar, una vez alcanzadas las condiciones de estabilidad necesarias, se procedió a estudiar la extracción y la transferencia de los iones lantano(III), cerio(III), praseodimio(III), neodimio(III) y samario(III), desde soluciones acuosas diluidas mediante MLE. Se utilizaron membranas simples donde se adicionó como agente transportador o *carrier* un único tipo de extractante como el ácido di(2-etilhexil) fosfórico "D2EHPA", el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico "CYANEX 272" o el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico "CYANEX301" y membranas mixtas donde se adicionó una mezcla de agentes de extractantes específicamente de D2EHPA y CYANEX272. Por lo tanto, se formularon 4 tipos de membranas líquidas emulsificadas denominadas como: MLE-D2PA, MLE-C301, MLE-C272 y MLE-D2PA/C272

En estos estudios se utilizaron soluciones de alimentación monometálicas (con un solo un ion Ln^{+3}) y soluciones polimetálicas (con los cinco iones lantánidos livianos). Los estudios fueron realizados primero estableciendo un tiempo fijo de contacto entre la E1 y las soluciones de alimentación, y luego tiempos variables para los experimentos de cinética. Finalmente se aplicó un modelo cinético para interpretar el proceso de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos a través de MLE.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Reactivos

a) Ácidos

- Ácido 3-Cloropropiónico: Ácido orgánico soluble en agua y altamente corrosivo. Su fórmula molecular es $ClCH_2CH_2COOH$, posee un peso molecular de 108,53 g/mol y un $pK_a=3,96$. Su punto de fusión se encuentra entre 37-40 °C. Reactivo para síntesis, fue suministrado por Merck con una pureza de 99,4 %.

b) Tensoactivo

- SPAN 80: reactivo comercial cuyo principio activo es el monooleato de sorbitan, de nombre comercial SPAN 80. Reactivo suministrado por Merck S.A., posee un peso molecular de 428,60 g/mol y, una densidad de 1,0 g/mL a 20 °C, cuya fórmula molecular es $C_{24}H_{44}O_6$. Este

reactivo es utilizado como surfactante no iónico y posee un valor de balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 4,3. Su estructura se presenta en la Figura (12).

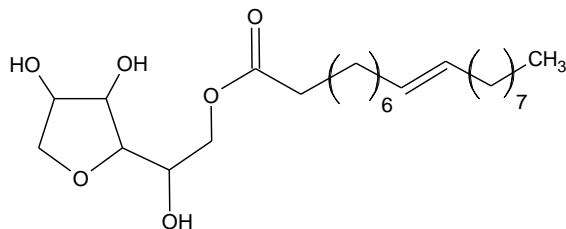


Figura 12. Estructura del SPAN 80

c) Solvente orgánico

- Kerosene: Kerosene de aviación Jet-A1 suministrado por ENEX S.A., corresponde a una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos, aromáticos y olefínicos, de N° de átomos de carbono en el intervalo de C₈-C₁₆, que proviene de la fracción de la destilación del petróleo entre 150 °C y 350 °C. Solvente con un intervalo de densidad que puede variar entre 0,77-0,84 g/mL a 15°C y un punto de inflamación entre 65-85 °C.

3.2.2. Equipos y materiales

- Para la preparación de la emulsión primaria (*w/o*) se utilizó un agitador digital ultraturrax IKA-T25D, de alta cizalla.
- En los experimentos de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación se utilizó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW20 provisto con un impulsor de hélice con 4 aspas.
- Para realizar el contacto a una temperatura constante se utilizó un baño termostático Labtech, modelo LWB-122D.
- Las microfotografías de las emulsiones fueron tomadas con un Microscopio óptico Zeiss Plus con 4 objetivos x5, x10, x40, x100.
- La ruptura de la emulsión se realizó mediante un coalescedor electrostático que consta de un transformador de alto voltaje, marca Turbolamp 220 V/15 KV, un regulador de voltaje variable Variac M10-520, un voltímetro, dos fusibles y dos electrodos de acero inoxidable N° 308, conectados a un alambre galvanizado cubierto por un aislante para evitar el paso de corriente a la muestra.
- El instrumento usado para medir la tensión superficial e interfacial (*w/o*) es un Tensiómetro Kruss K20 Easy-Dyne, que usa el método del anillo de Du Noüy.

3.2.3. Procedimientos experimentales

3.2.3.1. Tensión Interfacial

Las mediciones de las tensiones interfaciales en este estudio se realizaron en un tensiómetro Kruss K20 Easy-Dyne mediante el método del anillo de Du Noüy, de acuerdo al siguiente procedimiento: Se suspende el anillo de Du Noüy desde el gancho del sensor de fuerza. Luego en un recipiente de vidrio de 100 mL se agrega la fase menos densa (fase orgánica), este reservorio se coloca en un soporte de muestra en el tensiómetro, el cual se mueve manualmente hacia arriba hasta que el anillo quede inmerso unos 3 mm en el líquido y se presiona *Tare*, para almacenar el peso del anillo en la fase ligera. Cuando en la pantalla aparece 0.000 g, se mueve el soporte hacia abajo y se remueve el recipiente con la muestra. Posteriormente se saca el anillo y se limpia con acetona, agua destilada y se flamea al rojo vivo, para luego sumergirlo nuevamente en agua destilada. Una vez que el anillo está seco se vuelve a suspender en el tensor de fuerza y en otro recipiente de muestra limpio se coloca 1/3 de su volumen con la fase más densa sobre el soporte de muestra del equipo. Este soporte se mueve hacia arriba hasta que el anillo se sumerja en el líquido y marque 3 cm en el indicador lateral. En seguida se agrega cuidadosamente la fase menos densa con una pipeta Pasteur, para luego apretar *START* y la medición comience automáticamente. Posteriormente el equipo entrega el valor promedio de varias mediciones de la tensión interfacial. En estos experimentos se utilizó como fase ligera soluciones de D2EHPA, CYANEX 272, CYANEX 301 y SPAN 80, disueltos en kerosene, mientras que como fase densa agua destilada a pH 2 y 4 con *buffer* de ácido 3-cloropropiónico 0,2 M, en el último caso. Todas las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C, con una sensibilidad del equipo de 0,003 g y una velocidad de *stage* del 10 %.

3.2.3.2. Extracción y transferencia de los iones mediante membrana líquida emulsificada.

Para la extracción por solventes mediante membranas líquidas emulsificadas se necesita en primer lugar, obtener una emulsión primaria E1 (*w/o*) estable. Esta emulsión se logra con agitación fuerte, en el orden de los miles de rpm con un impulsor de alta cizalla, donde la fase dispersa corresponde a la fase acuosa interna que contiene el agente *stripping* (HCl) y la fase continua es una solución orgánica de kerosene que contiene disueltos al agente transportador o *carrier* y al tensoactivo. Posteriormente, esta emulsión primaria se debe dispersar en una fase

acuosa de alimentación, que contiene a la especie transferibles, con una agitación suave en el orden de unos pocos cientos de rpm, con un impulsor de baja cizalla, obteniéndose de este modo la doble emulsión (E2) deseada, y por lo tanto la membrana líquida emulsificada. Las condiciones experimentales y operacionales específicas del sistema se presentan la Tabla (3).

Tabla 3. Condiciones de trabajo en los experimentos extracción y transferencia de los cinco elementos lantánidos.

PARÁMETRO	Valor	Unidad
Volumen fase acuosa interna (f.a.i.)	25	mL
Volumen fase orgánica	50	mL
Volumen fase acuosa de alimentación (f.a.a.)	250	mL
Velocidad agitación (E. primaria)	5000	rpm
Tiempo agitación (E. primaria)	4	min
Velocidad agitación (E. secundaria)	~110	rpm
Tiempo agitación (E. secundaria)	15	min
pH fase acuosa de alimentación	4	unidad de pH
Concentración de SPAN 80	0,15-2	%p/v
Concentración del extractante	1-10	mM
Concentración del ácido 3-cloropropiónico	0,2	M
Concentración del ion lantánido (III) en la f.a.a.	0,5-2	mM
Concentración del ácido clorhídrico en la f.a.i.	1	M

Para la determinación del contenido de iones en la fase acuosa interna se separa la emulsión primaria cargada de la fase acuosa de alimentación agotada o “refino”, utilizando un embudo de decantación. Luego la emulsión primaria recuperada se vierte en un vaso precipitado de 100 mL, se monta en un sistema de alto voltaje (10000 V) descrito en la Figura (13) y se aplica una diferencia de potencial elevada suficiente para romper la emulsión primaria cargada y separar la fase acuosa de retroextracción cargada y orgánica original.

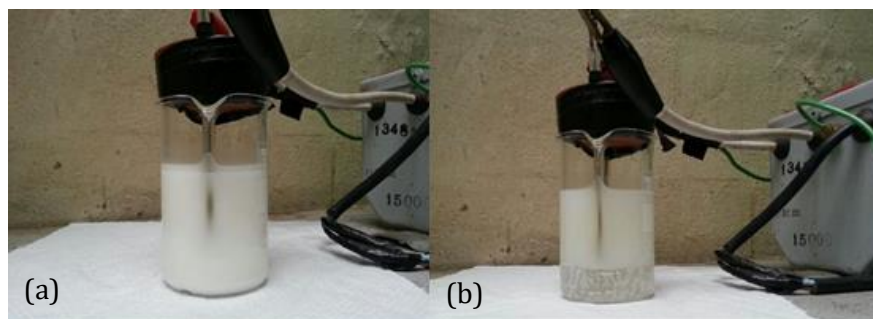


Figura 13. Ruptura de la emulsión primaria cargada (a) emulsión inicial y (b) fases separadas.

La descripción esquemática del proceso de preparación, separación y ruptura del sistema de emulsiones es presentada en la Figura (14).

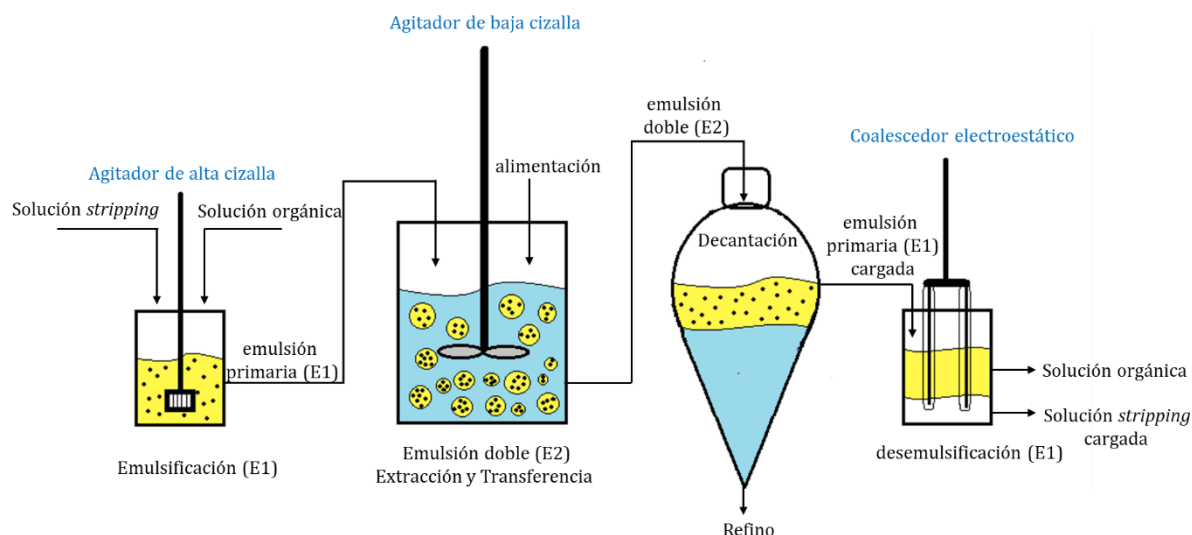


Figura 14. Esquema de preparación, separación y ruptura del sistema de emulsiones.

3.2.3.2.1. Control de la estabilidad de la doble emulsión

Los fenómenos de ruptura o hinchamiento de la emulsión primaria fueron evaluados comparando los volúmenes de la emulsión primaria inicial y de la emulsión primaria cargada recuperada luego de cumplir el período de contacto con la fase acuosa de alimentación. Para tal objetivo se utilizaron probetas de 100 mL.

Se consideró como un sistema de doble emulsión estable cuando el volumen de la emulsión primaria recuperada estuvo dentro del rango de 73 a 75 mL, dado que se permitió una pérdida máxima de volumen de 2 mL. En aquellos experimentos donde se produjo hinchamiento de la

emulsión primaria (incremento de su volumen) y pérdidas mayores al rango de volumen permitido fueron descartados.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo 3, los resultados y discusión se dividen en cuatro secciones principales: En la primera sección 3.3.1 se analiza el efecto del agente tensoactivo y del extractante organofosforado sobre la tensión interfacial en un sistema binario acuoso-orgánico. La segunda sección 3.3.2. contiene un estudio de la estabilidad de emulsiones dobles en sistemas con y sin reacción química interfacial de extracción. En la tercera sección 3.3.3. se presenta el estudio de la ruptura de la emulsión primaria cargada al aplicar un potencial eléctrico oscilante variable. Finalmente, en la cuarta sección 3.3.4. se exhiben los resultados de extracción y transferencia de los iones lantánidos desde alimentaciones con *buffer* y sin *buffer*, utilizando cuatro tipos de membranas emulsionadas: MLE-D2PA, MLE-C272, MLE-C301 y MLE-D2PA/C272. En esta sección se incluyen, estudios de cinética de extracción y transferencia de los iones lantánidos a través de MLE y la aplicación de un modelo cinético adecuado para explicar el mecanismo de transporte de los iones a través de este tipo de membranas líquidas.

3.3.1. Estudio de la actividad interfacial del SPAN 80 y los extractantes organofosforados.

Un aspecto fundamental para la comprensión del concepto “estabilidad”, dentro de un sistema basado en emulsiones, es la determinación de la tensión interfacial existente entre los líquidos inmiscibles que conforman la emulsión y como esta varía con la presencia de agentes tensoactivos o con propiedades anfipáticas.

Para la formulación de una emulsión (*w/o/w*) comúnmente se requiere de agentes tensoactivos, cuya función es minimizar las interacciones repulsivas en las interfaces de los fluidos inmiscibles, disminuyendo la tensión interfacial. Adicionalmente, las emulsiones dobles utilizadas como membranas líquidas incorporan en la fase orgánica agentes complejantes o *carrier* que cumplen con la función de transferir las diferentes especies a través de la membrana. En este trabajo se utilizó como agente tensoactivo el SPAN 80 y como *carrier* extractantes ácidos organofosforados, ambas especies presentan una naturaleza química anfipática, con una cabeza polar y una cadena hidrocarbonada apolar. Esto implica que ambas especies se posicionarían en la interfase acuosa-orgánica, influyendo en la tensión interfacial del sistema emulsionado.

Por esta razón, se estudió el efecto sobre la tensión interfacial en un sistema *w/o* en función de la variación de las concentraciones de tensoactivo SPAN 80 entre 0,023-0,23 mM y de los extractantes organofosforados CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA en el rango de 0,1 mM-1 M. El sistema *w/o* se formó con una fase acuosa a pH 4 y una fase orgánica de kerosene que contenía en forma individual las especies activas. En la Tabla (4) y (5) se da cuenta de las tensiones interfaciales obtenidas para el sistema *w/o* con los tres extractantes organofosforados y el agente tensoactivo SPAN 80, con diferentes concentraciones.

Tabla 4. Tensión interfacial para el sistema (*w/o*) (agua/kerosene) con extractantes.

Fase acuosa	Fase orgánica (mM extractante)	Tensión interfacial (mN/m)		
		D2EHPA	CYANEX 272	CYANEX 301
Agua destilada pH4	0,1	26,9	31,2	29,6
	1	24,1	28,8	24,4
	10	23,4	26,0	22,6
	100	18,6	23,3	18,5
	1000	12,8	18,9	---

Tabla 5. Tensión interfacial para el sistema (*w/o*) (agua/kerosene) con SPAN 80.

Fase acuosa	SPAN 80 (mM)	γ (mN/m)
Agua destilada pH4	0,023	23,7
	0,046	20,4
	0,070	16,5
	0,093	14,5
	0,133	13,2
	0,230	9,0

En la Tabla (4) se observa que un incremento en la concentración de cada uno de los extractantes genera una disminución de la tensión interfacial. Este comportamiento también se observa con el aumento de la concentración del SPAN 80, Tabla (5), pero el tensoactivo disminuye aún más la tensión interfacial que los extractantes a una misma concentración. Esto indica que posee una actividad interfacial mucho mayor que los extractantes organofosforados.

Por su naturaleza, estos compuestos activos presentan una tendencia a ubicarse en la interfase generando un exceso superficial (Γ) y ocupando un área específica en la interfase. Mediante la utilización del modelo de adsorción de Gibbs, dado por $d\gamma = -RT \cdot \Gamma_2 d \ln C_2$, es posible relacionar la

tensión interfacial, con la concentración del agente activo en solución y su exceso superficial. El valor recíproco de exceso superficial corresponde al área molar (S) (cm^2/mol), de donde se deriva el área por molécula (s) en $\text{\AA}^2/\text{molécula}$. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla (6).

Tabla 6. Exceso superficial, superficie molar y área molecular.

Extractante	Γ (mol/cm^2)	S (cm^2/mol)	s ($\text{\AA}^2/\text{molec}$)
D2EHPA	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	282
CYANEX 272	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	314
CYANEX 301	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	270
SPAN 80	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^9$	63

Los resultados que se muestran en la Tabla (6) indican que una molécula de SPAN 80 en la interfase ocupa aproximadamente un 1/5 del área que ocupa una molécula de extractante. Esto explica porque el tensoactivo genera un exceso superficial mayor que cada uno de los extractantes estudiados.

El estudio de la tensión interfacial en función de las variables descritas corrobora que el SPAN 80 presenta mayor actividad interfacial que los extractantes organofosforados. Por lo tanto, para formular emulsiones dobles la concentración de este tensoactivo definirá en mayor medida el grado de estabilidad deseado.

3.3.2. Estudio de estabilidad de la doble emulsión.

En el proceso de extracción de iones metálicos mediante membranas líquidas emulsificadas se producen las típicas reacciones de extracción por solventes, pero en un sistema de doble emulsión. Para que este proceso de transferencia de iones lantánidos a través de la membrana sea eficiente se requiere de la comprensión global de aquellos fenómenos que producen cierta inestabilidad en el sistema, tales como la ruptura y el hinchamiento de la emulsión primaria. Estos fenómenos a su vez pueden depender de varias variables como, por ejemplo: la concentración de tensoactivo, la cantidad de extractante, la concentración de iones en la alimentación, la agitación, la temperatura, etc [56]. La falta de estabilidad de los glóbulos de la emulsión primaria disminuye la eficiencia de extracción y, en el caso contrario, una emulsión muy estable dificulta el proceso de desemulsificación, disminuyendo el rendimiento del metal recuperado.

Con el fin de obtener información del comportamiento de estabilidad de las MLE, se estudió en primer lugar, las condiciones experimentales para obtener una emulsión primaria E1 suficientemente estable en el tiempo. Para ello, no debe presentar grados de coalescencia importantes que desencadenen la ruptura de sus glóbulos y la separación de fases. Una vez obtenida la emulsión primaria estable E1, en segundo lugar, se estudió el efecto de su dispersión en una fase acuosa sin iones lantánidos, es decir sin reacción química interfacial, permitiendo la formación de la emulsión doble (*w/o/w*). En esta sección se evaluó el efecto de la concentración de SPAN 80 y del tipo de extractante utilizado, sobre los fenómenos de ruptura e hinchamiento observados en la emulsión primaria. En tercer lugar, se estudió la estabilidad del sistema disperso (*w/o/w*) con reacción química interfacial, para lo cual la emulsión primaria fue dispersada en una fase acuosa con iones lantánidos. En este estudio se variaron las concentraciones de los iones en la fase de alimentación y la del extractante en la membrana orgánica y se evaluó la cantidad de tensoactivo requerida, para formular una emulsión doble de estabilidad adecuada. En todos los estudios se mantuvo constante la concentración del agente *stripping* HCl en 1M, en la fase acuosa interna.

3.3.2.1. Estabilidad de la emulsión doble en un sistema sin reacción química interfacial.

3.3.2.1.1. Estudios para la formación de una emulsión primaria estable.

Para obtener una emulsión doble con estabilidad adecuada primero se debe establecer las condiciones experimentales y operacionales para formular una emulsión primaria E1 (*w/o*) suficientemente estable en el tiempo.

Para este estudio se evaluó el efecto de la concentración de SPAN 80 (% p/v), la velocidad (rpm) y el tiempo de agitación, para formar emulsiones primarias sin separación de fases después de un tiempo determinado. Los parámetros constantes fueron la concentración del HCl en 1 M y del extractante en 5 mM. Los resultados de las condiciones experimentales óptimas que permitieron formular emulsiones primarias estables con los diferentes extractantes organofosforados, se describen en la Tabla (7).

Tabla 7. Condiciones experimentales para formar una E1 estable.

Fase acuosa (25 mL)	Fase orgánica (50 mL)			Condiciones operacionales	
[HCl]	Extractante	[mM]	SPAN 80 (% p/v)	velocidad de agitación (rpm)	tiempo de agitación (min)
1M	D2EHPA	5	0,15	3000-7000	1-6
1M	CYANEX 272	5	0,20	3000-7000	1-6
1M	CYANEX 301	5	0,24	3000-7000	1-7

Tal como se observa en la Tabla (7), para formular una emulsión primaria estable, que contenga una concentración de 5 mM de extractante en la fase orgánica y 1 M de HCl en la fase acuosa dispersa, se requiere una concentración mínima del agente tensoactivo SPAN 80 entre 0,15-0,2 % p/v, un tiempo máximo de agitación de alta cizalla de 7 min, una velocidad agitación mínima de 3000 rpm y máxima de 7000 rpm. Debido a los resultados expuestos se establecieron las siguientes condiciones experimentales para formular la E1 (w/o) para todos los experimentos posteriores: una mínima concentración de SPAN 80 de 0,2 % p/v, un tiempo de agitación de 4 min y una velocidad de agitación de 5000 rpm.

3.3.2.1.2. Estudios para la formulación de una emulsión doble estable.

Una vez establecidas las condiciones mínimas para obtener una emulsión primaria estable, esta emulsión E1 fue contactada con agua destilada tamponada a pH 4 y sin iones transferibles, con el fin de obtener una emulsión secundaria o doble emulsión E2 (w/o/w), de estabilidad suficiente. La estabilidad del sistema emulsionado se evaluó determinado el volumen final de la E1 recuperada después del proceso de contacto. El volumen final de E1 debe ser prácticamente el mismo que al inicio, en caso contrario se produce un grado de ruptura o hinchamiento no tolerable. Para realizar este estudio se estableció un tiempo de contacto, entre la E1 y la solución acuosa, de 15 min y una velocidad de agitación de 110 rpm, condiciones optimizadas en estudios anteriores [46]. Finalizado el proceso, la emulsión primaria fue recuperada utilizando un embudo de separación y se determinó su volumen final en una probeta de 100 mL. Los resultados del volumen final recuperado de la E1 se presentan en la Tabla (8).

Tabla 8. Volumen de emulsión primaria inicial y final.

E1-extractante	V(E1) inicial (mL)	V(E1) final (mL)
E1-D2PA	75	55
E1-C272	75	50
E1-C301	75	60
E1-D2PA/C272	75	52

En los resultados, Tabla (8), se observó la disminución considerable del volumen inicial de E1, indicando una evidente inestabilidad en el sistema de doble emulsión E2 (*w/o/w*). Esto se puede atribuir a que la formación de la E2 implica un aumento del área interfacial y por lo tanto de energía libre superficial, siendo la cantidad de tensoactivo insuficiente para este incremento. Debido a esto, para formar un sistema de doble emulsión estable se requeriría una mayor cantidad de tensoactivo, de lo contrario se formarán gotas internas de mayor tamaño, para disminuir el área interfacial, causando como efecto final la fuga parcial o total de fase acuosa interna. En la Figura (15) se presenta una micrografía tomada después de dispersar E1-C272 en la fase acuosa a pH 4, en ella se observa los glóbulos de kerosene carentes de las gotitas internas.

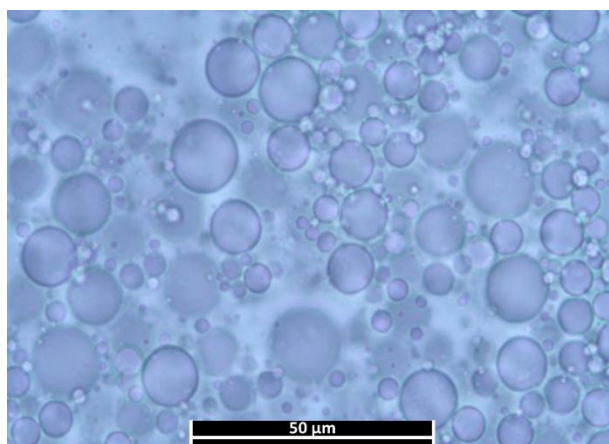


Figura 15. Micrografía de la dispersión tomada con un objetivo de 100x.

Dado que, la falta de estabilidad del sistema E2 se atribuye a la insuficiente cantidad de tensoactivo, se prepararon emulsiones dobles con concentraciones de SPAN 80 mayores con la finalidad de encontrar la cantidad óptima, de tal forma, que la emulsión primaria recuperada después del tiempo de contacto no presente grados de hinchamiento por exceso de tensoactivo o de ruptura por carencia de este.

Para ejecutar el estudio, se utilizó una alimentación sin iones lantánidos transferibles, una concentración de 5 mM de extractante en la fase orgánica, mientras que se varió la concentración del tensoactivo entre 0,15 %p/v y 0,53 %p/v. Para evaluar la estabilidad del sistema emulsionado se determinó el volumen final de la emulsión primaria después del contacto. En la Figura (16) se muestra el volumen de emulsión primaria recuperado, para cada sistema E1-extractante, en función de la concentración de SPAN 80.

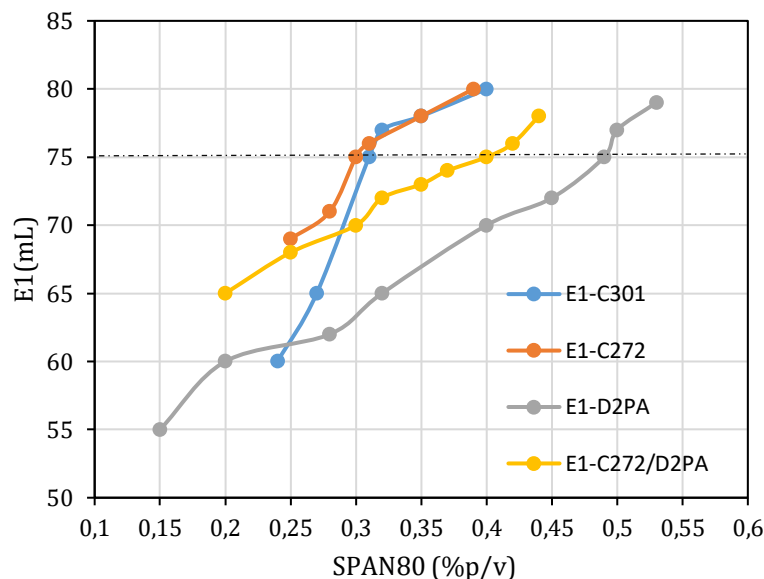


Figura 16. Volumen recuperado de la E1 en función de la concentración de SPAN 80.

En la Tabla (9) se presentan la cantidad de SPAN 80 requerida para formar dobles emulsiones con estabilidad adecuada en un sistema sin reacción química interfacial.

Tabla 9. Concentración óptima de SPAN 80 para los cuatros sistemas de doble emulsión sin reacción interfacial.

Sistema E2	%p/v de SPAN 80
E2-D2PA	0,49
E2-C272	0,3
E2-C301	0,31
E2-C272/D2PA	0,4

En la Figura (16) se observa que cada sistema E2 formado requiere una cantidad muy específica de SPAN 80, para formular emulsiones estables. Adicionalmente, se observa que a concentraciones mayores a la línea segmentada el volumen de la emulsión recuperada aumenta debido a grados de

hinchamiento, mientras que a concentraciones menores el volumen recuperado es menor debido a la ruptura parcial por coalescencia o fuga de las gotitas internas.

En la Figura (17) se evidencia la formación de la emulsión secundaria (E2) cuando la concentración de SPAN 80 en la fase orgánica es 0,3 %p/v y la de CYANEX 272 es 5 mM.

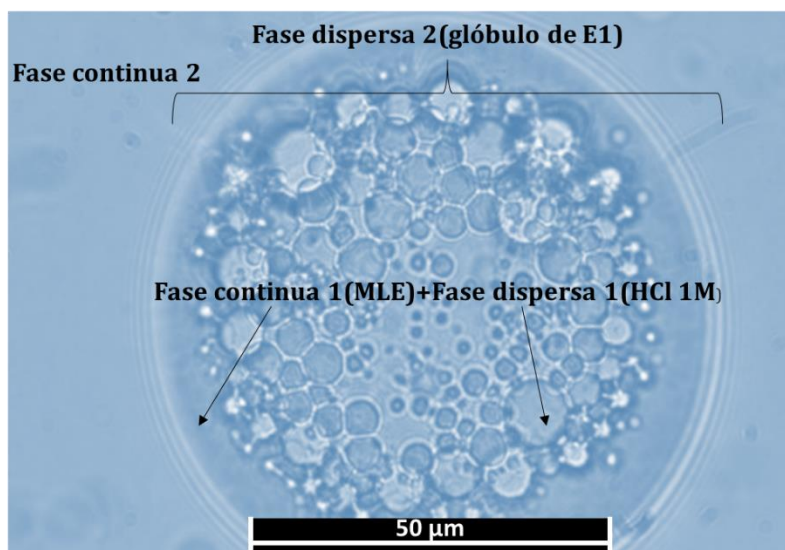


Figura 17. Micrografía de emulsión doble E2-C272 con objetivo 100x.

En la Figura (17) se puede observar la doble emulsión E2(*w/o/w*), formada por una fase acuosa externa (fase continua 2) y el glóbulo de emulsión primaria (fase dispersa 2). Dentro del glóbulo se encuentra la fase orgánica o membrana líquida (fase continua 1) y las gotitas que corresponden a la fase acuosa que contiene el agente *stripping* (HCl 1M) (fase dispersa 1), corroborando la formación de la emulsión secundaria.

3.3.2.2. Estabilidad de la emulsión doble en un sistema con reacción química interfacial

En la sección 3.3.2.1 se estudió la estabilidad de la membrana líquida emulsificada en un sistema libre de iones transferibles, es decir sin reacción química interfacial de extracción. Como resultado del estudio se determinaron las condiciones experimentales adecuadas para obtener una emulsión doble estable.

Para generar la transferencia de los iones lantánidos a través de la MLE, la reacción de extracción y retroextracción ocurren simultáneamente en los límites opuestos de la membrana, esto quiere decir que existe una migración constante de moléculas de extractante desde la interfase

alimentación-membrana hacia la membrana-*stripping* y viceversa, lo que implica un reordenamiento de las moléculas activas que están presente en la interfase para lograr una estabilidad energética adecuada del sistema emulsionado.

3.3.2.2.1. Estudios para la formulación de una doble emulsión estable.

En esta sección se estudió la estabilidad del sistema de doble emulsión cuando existe reacción química interfacial entre los iones lantánidos y las moléculas de extractante. Para la formulación de emulsiones primarias con cada uno de los tres extractantes organofosforados se utilizó inicialmente la misma concentración de SPAN 80 presente en la Tabla (9). Estas emulsiones fueron contactadas con soluciones de alimentación a pH 4 con iones lantánidos a una concentración 1 mM. Los resultados del volumen de emulsión primaria recuperada después del contacto se presentan en la Tabla (10).

Tabla 10. Volumen de emulsión primaria inicial y final.

E1-extractante	V(E1) inicial (mL)	V(E1) final (mL)
E1-D2PA	75	65
E1-C272	75	68
E1-C301	75	72
E1-D2PA/C272	75	66

En la Tabla (10) se observa que la emulsión primaria, recuperada y cargada con los iones, presenta una pérdida entre un 4-13 % de su volumen inicial. Este comportamiento posiblemente se atribuya al efecto de la reacción interfacial de complejación entre el extractante y los iones lantánidos.

Para poder comprender el posible vínculo entre reacción interfacial y la estabilidad de la membrana líquida, en la Figura (18), se presenta un esquema que ejemplifica como la reacción interfacial de complejación produce el consumo de moléculas de extractantes presentes en la interfase alimentación-membrana, generando vacancias en sitios interfaciales. Es relevante recordar que el agente complejante además de cumplir con el rol transportador de iones también posee una actividad interfacial estabilizadora. Por lo tanto, este consumo de extractante generaría sitios vacíos en la interfase que contribuirían a la desestabilización de la emulsión doble. Por consiguiente, para evitar que se genere inestabilidad en la interfase, se requiere que estos sitios sean ocupados por moléculas estabilizadoras o tensoactivas. Este hecho explicaría que,

dependiendo del grado de extracción y transferencia de los iones, se deba agregar una cantidad adicional de SPAN 80.

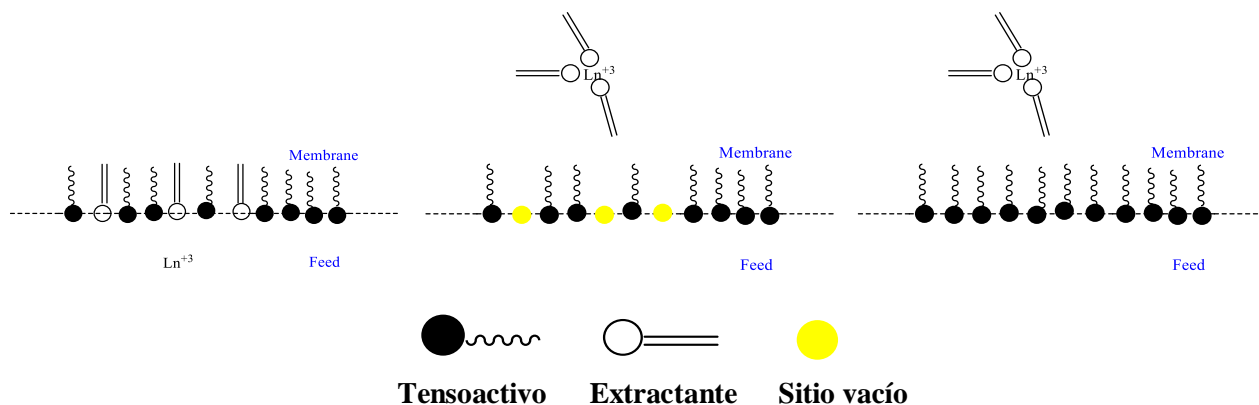


Figura 18. Esquema de la dinámica en la interfase (alimentación/membrana), con reacción química de extracción.

Como se estudió en la sección 3.3.2.1, cada extractante organofosforado presenta una determinada actividad interfacial, generando diferentes grados de exceso superficial. Además, según estudios anteriores de extracción por solventes, cada uno de estos extractantes puede producir diferentes grados de extracción de los iones lantánidos [45] y por lo tanto el consumo de extractante en la interfase acuoso-membrana puede ser distinto. Por esta razón, se realizaron pruebas de estabilidad con reacción interfacial, con el fin de encontrar la cantidad de SPAN 80 requerida en cada sistema E2-extractante, de tal forma que permita que la dispersión cumpla con la estabilidad requerida en el rango de tiempo que se realiza la transferencia y separación de los iones de interés. En la Tabla (11) se presentan las cantidades de SPAN 80 necesarias, para la formulación de emulsiones dobles estables del tipo E2-D2PA, E2-C272, E2-C301, E2-C272/D2PA, las cuales permiten la transferencia de iones lantánidos desde alimentaciones a pH4 sin *buffer* y con *buffer*. Se consideró realizar estudios con soluciones de alimentación con *buffer* de pH 4, dado que en el capítulo 2, se obtuvo que la extracción por solventes de los iones lantánidos livianos es mayor cuando se mantiene fijo este valor de pH.

Tabla 11. Concentración óptima de SPAN 80 para los cuatros sistemas de doble emulsión con reacción interfacial.

E2-extractante	%p/v de SPAN 80	
	Con reacción	
	Alimentación con <i>buffer</i>	Alimentación sin <i>buffer</i>
E2-D2PA	0,9	0,41
E2-C272	0,41-0,58	0,3-0,35
E2-C301	0,3	0,3
E2-C272/D2PA	0,85	0,4-0,43

En la Tabla (11), se observa que cuando se utiliza un determinado extractante o *carrier* en la MLE y hay reacción química de extracción, en la mayoría de los casos, se necesita adicionar una mayor cantidad de tensoactivo SPAN 80 que cuando se compara con el mismo sistema de emulsión sin reacción (Tabla (9)). También se observa que cuando la alimentación contiene *buffer* a pH4 la cantidad requerida de SPAN 80 fue mayor que cuando esta no lo contiene, esto podría relacionarse con el aumento de grado de extracción de los iones cuando se utiliza *buffer* en la alimentación.

Adicionalmente, cuando se utilizó D2EHPA como agente *carrier* en la MLE, se requirió una mayor cantidad de tensoactivo SPAN 80 que con los otros extractantes, lo cual concuerda con el mayor grado de extracción de los iones lantánidos obtenido con este transportador. Por el contrario, en el caso del CYANEX 301 no se requirió aumentar la cantidad de tensoactivo en la membrana, debido a que la extracción con este agente fue muy baja o nula.

En resumen, los resultados obtenidos sugieren que, a mayor grado de extracción y transferencia de los iones lantánidos a través de la membrana, se requiere una mayor cantidad de tensoactivo para lograr la estabilidad óptima de las emulsiones dobles formuladas. Esto quiere decir que, para que la metodología de membranas líquidas logre a convertirse en una técnica de separación eficiente de iones lantánidos livianos, se requiere una cantidad muy precisa de agente tensoactivo SPAN 80, contemplando un mínimo basal para la estabilidad propia del sistema emulsionado y un adicional disuelto en la membrana para compensar el efecto de la reacción interfacial.

3.3.2.2.2. Efecto del grado de reacción química interfacial en la formulación de emulsiones dobles

El grado de reacción interfacial de extracción, depende de la cantidad de extractante en la membrana y de los iones lantánidos en la alimentación. Con el propósito de estudiar el efecto de

la reacción interfacial en la estabilidad de la doble emisión, se varió la concentración del extractante en la fase membrana entre 1,25 y 10 mM y la concentración inicial de iones lantánidos en la fase acuosa de alimentación (con *buffer* pH4) entre 0,5 y 2 mM. Luego se determinó la cantidad específica de SPAN 80 necesaria para formular sistemas emulsionados de estabilidad adecuada, de tal forma que el volumen de la E1 no experimente variaciones importantes, y de esta forma poder realizar una correlación entre la concentración de SPAN 80 y el grado de reacción interfacial.

Para llevar a cabo estos experimentos, se mantuvo constante la concentración de HCl en la fase acuosa interna en 1 M, la velocidad de agitación de la E2 en 110 rpm y el tiempo de contacto en 15 min. También se utilizó como ion transferible neodimio (III), dado que en extracción por solvente presentó la mayor afinidad con los extractantes de la familia de organofosforados [46] y como agente transportador el CYANEX 272. El rango seleccionado de concentraciones para los iones en la alimentación se debe a que, en soluciones de lixiviación de minerales de hierro, carbonatos, fosfatos, estos elementos se encuentran en rango de concentraciones similares [10,13]. En la Figura (19) se muestran las cantidades de tensoactivo necesario para lograr una emulsión doble estable en función de las concentraciones del ion lantánido y del extractante.

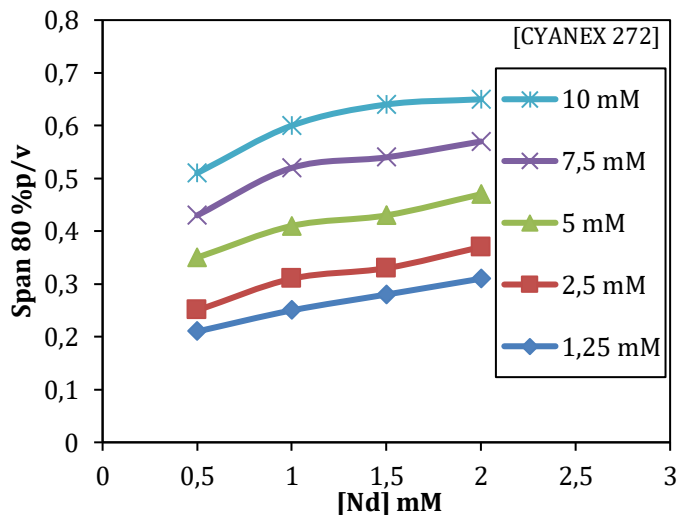


Figura 19. Variación de la concentración de SPAN 80 en función de las concentraciones de [Nd] y [CYANEX 272].

En la Figura (19) se observa que, para una determinada concentración de extractante, si se aumenta la concentración del ion neodimio, se requiere incrementar la concentración del tensoactivo. Del mismo modo, a una concentración fija de neodimio, si se aumenta la concentración de extractante, se requiere aumentar la cantidad de SPAN 80. Este comportamiento puede

explicarse basándose en el principio de Le Châtelier, es decir, al aumentar la concentración del ion lantánido en la fase de alimentación y/o la del agente transportador en la membrana, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la formación de complejo ion-extractante, lo cual generaría un mayor número de sitios vacíos en la interfase alimentación-membrana. Estos sitios vacíos deben ser ocupados por moléculas adicionales de tensoactivo para mantener la estabilidad del sistema emulsionado. Esto corrobora la hipótesis planteada anteriormente de que, a mayor grado de reacción interfacial de extracción, se requiere un suministro adicional de agente tensoactivo para compensar la migración del extractante hacia el interior de la membrana.

Considerando los mismos resultados, en la Figura (20), se presenta una gráfica tridimensional, cuya superficie contiene las formulaciones óptimas para obtener emulsiones E2 con la estabilidad requerida.

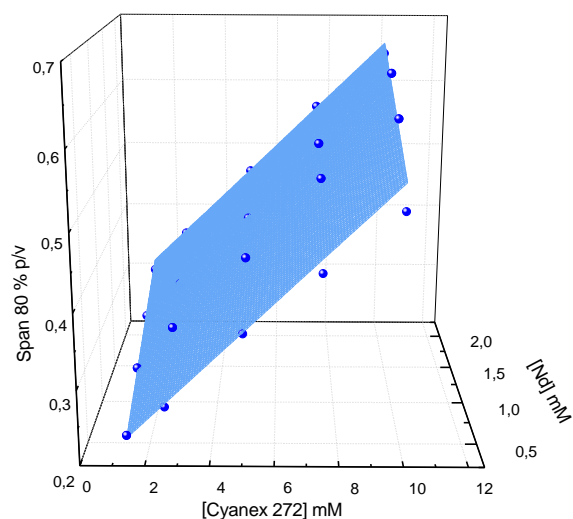


Figura 20. Diagrama tridimensional de la formulación de emulsiones dobles con estabilidad apropiada.

En la Figura (20), se observa el modelo matemático que se ajusta adecuadamente a los datos experimentales, con un R^2 de 0,99 y un χ^2 de $2,6 \cdot 10^{-4}$, es un plano en el espacio tridimensional. La expresión matemática del plano de estabilidad se presenta en la Ecuación (3).

$$\% \text{ p/v SPAN 80} = 0,11827 + 0,0388 \cdot [\text{CYANEX 272}] \text{ (mM)} + 0,0796 \cdot [\text{Ln}^{+3}] \text{ (mM)} \pm 0,01 \quad (3)$$

Esta expresión matemática es útil en términos operacionales ya que al fijar dos de las tres concentraciones, para formular una emulsión doble, la tercera queda determinada por la relación matemática producto. Por lo tanto, establecer relaciones matemáticas como estas, permitiría predecir la formulación de emulsiones dobles con una estabilidad adecuada para propósitos de

separación, en función de los parámetros más significativos que influyen en la estabilidad de estos sistemas emulsionados. De esta forma, se puede evitar realizar pruebas de estabilidad cada vez que se modifiquen las condiciones experimentales comprometidas, lo que se traduce en menores tiempos de trabajo, disminuyendo los costos operacionales del proceso.

3.3.3. Estudio de ruptura de la emulsión *w/o* aplicando una diferencia de potencial eléctrico.

Una vez finalizado el proceso de extracción y transferencia de los iones mediante la metodología MLE, se obtiene una solución de alimentación agotada pobre en iones lantánidos y una emulsión primaria cargada o rica en iones. Para recuperar los iones, que están en la fase acuosa interna de la emulsión primaria, se necesita un procedimiento que genere la ruptura de esta emulsión. Para llevar a cabo esta ruptura se han propuesto diferentes técnicas, tales como la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico, calentamiento, centrifugación y ultrasonido, entre otras [56].

En este estudio la única técnica que dio resultados eficientes fue la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico muy alto, con polaridad oscilante de 50 Hz. Sin embargo, es necesario determinar el potencial óptimo para recuperar íntegramente la fase acuosa interna rica en la especie de interés.

En esta serie de experimentos se varió la diferencia de potencial aplicado entre 4,5 y 13,5 kV.

Los resultados del estudio se presentan en la Figura (21), donde se presenta la relación existente entre el volumen de fase acuosa interna obtenido en función de los distintos potenciales eléctricos aplicados.

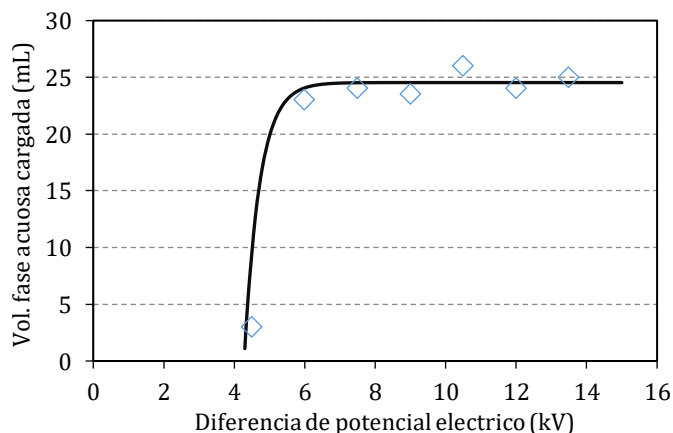


Figura 21. Volumen de fase acuosa de retroextracción obtenido para cada potencial eléctrico aplicado.

En la Figura (21) se presentan los resultados experimentales y la curva de tendencia que los representa. En dicha figura se observa que, al aplicar una diferencia de potencial de 4.500 volts durante 5 minutos, la ruptura de la emulsión primaria cargada no es eficiente, logrando recuperar sólo 7 mL de los 25 mL originales de fase acuosa interna. Sin embargo, cuando se aplican potenciales iguales o mayores a 6.000 volts, es posible recuperar prácticamente la totalidad de los volúmenes de la fase acuosa interna cargada. La ecuación que da origen a la línea de tendencia de la Figura (21), fue obtenida por regresión entre los voltajes aplicados de 4,5 y 13,5 kV, y está dada por la Ecuación (4), donde $V_{F.A.I.}$ representa el volumen de fase acuosa interna cargada que pudo ser recuperado y ΔV la diferencia de potencial aplicado en kV.

$$V_{F.A.I.} = -2603,07 + \frac{24,54 + 2603,07}{1 + 10^{(1,73 \cdot \Delta V) \cdot 3,35}} \quad (4)$$

Por medio de esta ecuación se puede calcular el voltaje necesario para recuperar un determinado volumen de fase acuosa interna cargada bajo las condiciones específicas de este estudio.

De acuerdo con los resultados obtenidos se adoptó el valor de 10.500 volts para todos los experimentos de desemulsificación realizados en esta tesis, dado que este valor de voltaje resultó ser el más adecuado, garantizando la recuperación máxima de la fase acuosa interna, incluso con concentraciones elevadas de tensoactivo y agentes extractantes.

3.3.4. Transferencia de los iones lantánidos a través de membranas líquidas emulsificadas

Desde el punto de vista del fenómeno de transferencia de masa involucrado, los iones metálicos son separados y transferidos desde la fase acuosa externa dadora o de alimentación hacia la fase acuosa interna receptora o de *stripping* donde son concentrados. El esquema global que detalla las etapas fundamentales de este mecanismo de transferencia de masa se presenta en la Figura (22).

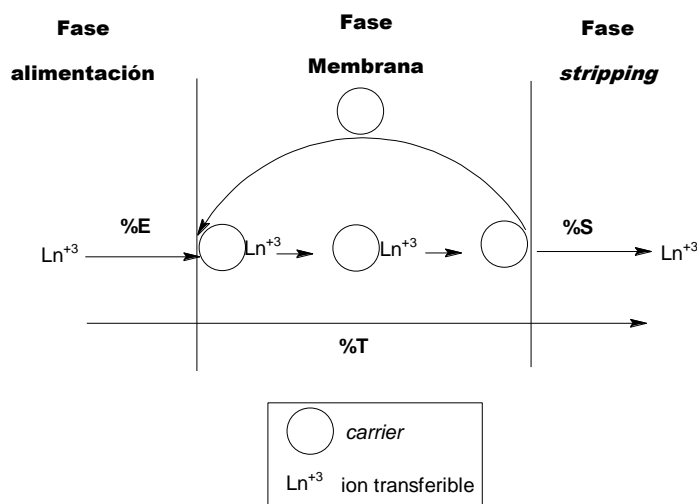


Figura 22. Esquema global de transferencia de masa de los iones Ln^{+3} mediante MLE.

Para evaluar la efectividad del proceso de extracción-transferencia de los iones mediante MLE, se utilizó el Porcentaje de Extracción (%E), de *stripping* o retroextracción (%S) y de transferencia (%T), dado por las Ecuaciones (5), (6) y (7), respectivamente. Del mismo modo, el porcentaje de transferencia se puede calcular en función del %E y %S, mediante la Ecuación (8).

$$\%E = \left(\frac{m_{\text{org}}}{m_{\text{ali}}} \right) \cdot 100 = \frac{[\text{M}^{+3}]_{\text{ali}} - [\text{M}^{+3}]_{\text{ref}}}{[\text{M}^{+3}]_{\text{ali}}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\%S = \left(\frac{m_{\text{strip}}}{m_{\text{org}}} \right) \cdot 100 = \frac{[\text{M}^{+3}]_{\text{strip}} \cdot V_{\text{strip}}}{([\text{M}^{+3}]_{\text{ali}} - [\text{M}^{+3}]_{\text{ref}}) \cdot V_{\text{ali}}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\%T = \left(\frac{m_{\text{strip}}}{m_{\text{ali}}} \right) \cdot 100 = \frac{[\text{M}^{+3}]_{\text{strip}} \cdot V_{\text{strip}}}{[\text{M}^{+3}]_{\text{ali}} \cdot V_{\text{ali}}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\%T = \frac{\%E \cdot \%S}{100} \quad (8)$$

En estas ecuaciones “m” corresponde a la masa del ion metálico y los subíndices “strip”, “org” y “ali”, hacen alusión a la fase acuosa de *stripping*, orgánica y acuosa de alimentación inicial respectivamente, mientras que el subíndice “ref” da cuenta de la fase acuosa de alimentación agotada o refino, obtenida al final del proceso de separación. Por lo tanto $[\text{M}^{+3}]_{\text{strip}}$, $[\text{M}^{+3}]_{\text{ali}}$ y $[\text{M}]_{\text{ref}}$ representan la concentración en el *stripping*, inicial en la alimentación y final en el refino del ion lantánido, respectivamente. Así también, V_{strip} y V_{ali} corresponden a los volúmenes de la fase acuosa de *stripping* y de la fase acuosa de alimentación, que en condiciones de estabilidad adecuada se mantienen constantes durante el proceso. Para evaluar la selectividad, se deben considerar los coeficientes de distribución (D) que dan cuenta cómo se distribuyen los iones en las diferentes

fases líquidas. El coeficiente de distribución de extracción (D^E), Ecuación (9), entrega información del grado de repartición de especies iónicas entre la emulsión primaria (aquellos extraído) y el refino (aquellos no extraído), mientras que el coeficiente de distribución de transferencia (D^T), Ecuación (10), da cuenta de la proporción entre los iones transferidos y no transferidos a la fase *stripping*.

$$D^E = \frac{m_{org} + m_{strip}}{m_{ref}} = \frac{m_{E1}}{m_{ref}} \quad (9)$$

$$D^T = \frac{m_{strip}}{m_{ref} + m_{org}} \quad (10)$$

A partir de estos coeficientes de distribución se obtiene el coeficiente de separación o selectividad, dado por la Ecuación (11), utilizado tanto para la etapa de extracción como para la transferencia.

$$\beta = \frac{D_{Ln1}}{D_{Ln2}} \quad (11)$$

Una vez lograda las condiciones de estabilidad adecuada de la emulsión doble en el rango de concentraciones de trabajo deseado, se procedió a estudiar la extracción y transferencia de lantano(III), cerio(III), praseodimio(III), neodimio(III) y samario(III) mediante MLE, utilizando como agente transportador o *carrier* en la membrana D2EHPA (D2PA), CYANEX 272(C272) o CYANEX301 (C301) y cuando se utilizó un mezcla de agentes transportadores D2EHPA-CYANEX272(D2PA/C272).

Los estudios fueron realizados considerando un tiempo fijo de 15 minutos de contacto entre la E1 y la solución de alimentación y tiempos variables para los experimentos de cinética.

Se utilizaron soluciones de alimentación monometálicas (con un solo un ion Ln^{+3}) y soluciones polimetálicas (con los cinco iones lantánidos livianos). Las soluciones de alimentación fueron ajustadas a pH4 y cuando fue requerido se utilizó un *buffer* de 3-cloropropionico al mismo pH.

3.3.4.1. Extracción y transferencia de los iones lantánidos utilizando como extractante D2EHPA, CYANEX 301 y CYANEX 272.

En esta parte del trabajo de investigación se estudió la extracción y transferencia de los cinco iones lantánidos, de forma individual, utilizando de tres tipos de MLE cada una con un tipo de extractante: MLE-D2PA, MLE-C272 y MLE-C301.

Para llevar a cabo los experimentos se utilizaron soluciones acuosas de alimentación con un único ion lantánido (monometálicas) a una concentración de 1 mM (140 ppm aprox.). Las emulsiones

dobles fueron formadas contactando soluciones de alimentación, ajustadas a pH 4 sin *buffer* y con *buffer*, con emulsiones primarias (*w/o*) con un único agente extractante. Cada emulsión primaria (E1) fue preparada mezclando: 50 mL de una solución de kerosene con 5 mM de extractante y una cantidad específica de SPAN 80 descrita en la Tabla (11), con 25 mL de una solución 1 M de HCl que constituye la fase de acuosa de *stripping* o de retroextracción.

Los resultados de extracción y transferencia de los cinco iones obtenidos mediante MLE-D2PA, MLE-C272 y MLE-C301, se presentan en la Figura (23), Figura (24) y Figura (25), respectivamente. Cada figura contiene los resultados logrados utilizando soluciones monometálicas sin *buffer* (a) y con *buffer* (b).

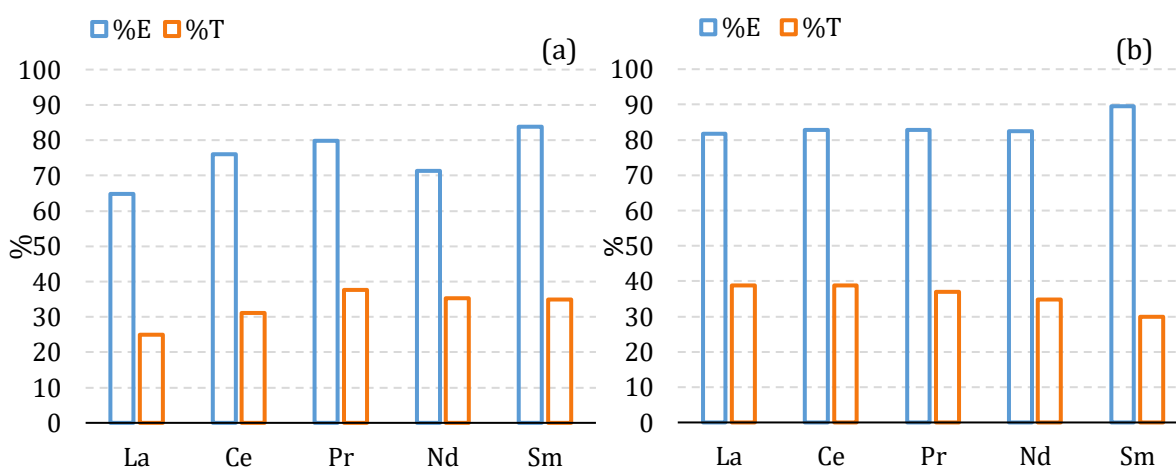


Figura 23. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-D2PA desde soluciones monometálicas sin *buffer*(a) y con *buffer*(b).

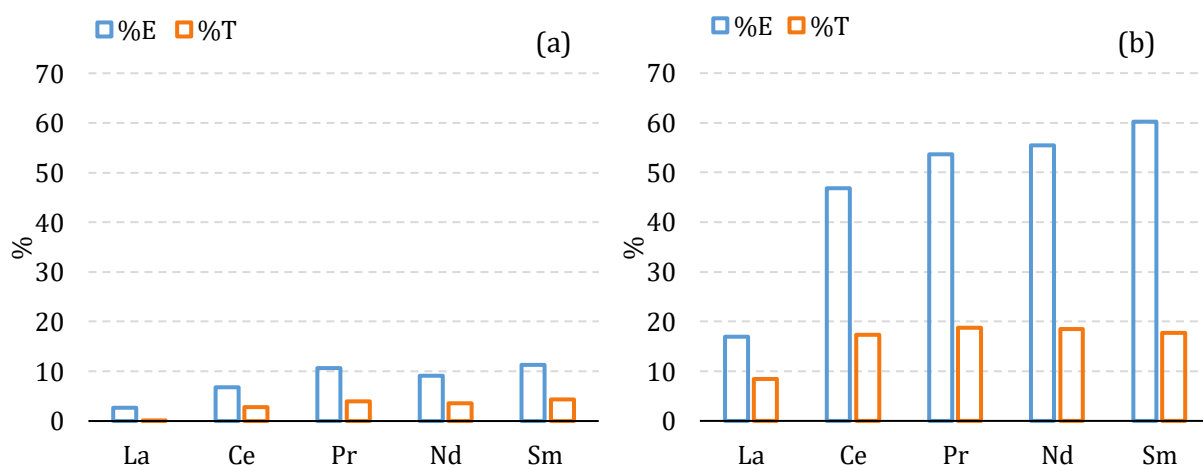


Figura 24. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-C272 desde soluciones monometálicas sin *buffer*(a) y con *buffer* (b).

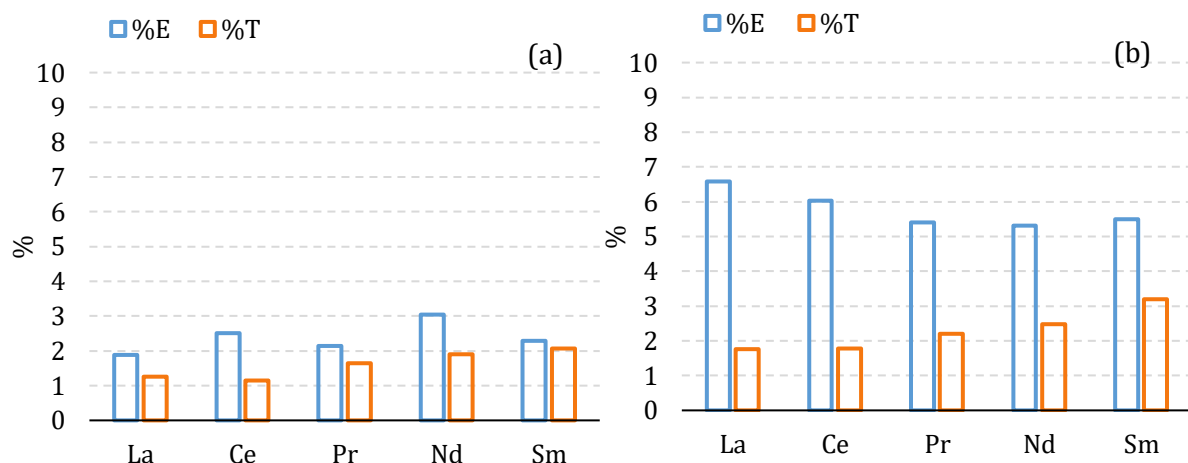


Figura 25. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-C301 desde soluciones monometálicas sin *buffer*(a) y con *buffer* (b).

En las Figuras (23), (24) y (25), se observa que la presencia del *buffer* a pH 4 en la solución de alimentación mejora la eficiencia de extracción y transferencia de los cinco iones en comparación cuando se utiliza una alimentación sin *buffer*. Para explicar esta mejora, se debe considerar el mecanismo de transferencia de masa involucrado en el proceso, el cual contempla la transferencia de los iones lantánidos desde la fase acuosa externa de alimentación hacia la fase acuosa interna y en sentido contrario el transporte de protones que son liberados a la alimentación (Figura (11)). Por lo tanto, en los sistemas de MLE sin *buffer* el pH de la solución de alimentación tiende a disminuir desde 4 hacia valores de pH más ácidos en el transcurso del proceso. Por consiguiente, el extractante comenzaría a protonarse en la interfase alimentación-membrana y al mismo tiempo decrecería el gradiente de potencial químico de H^+ a través de la membrana, ambos efectos causarían la disminución del grado de extracción y transferencia de los iones lantánidos. Por otro lado, en los sistemas de MLE con *buffer* los protones liberados a la alimentación, producto de la reacción interfacial de extracción, son neutralizados permitiendo mantener el pH en 4. Esto permite que las moléculas de extractante se encuentren mayoritariamente desprotonadas ($pK_a \sim 3$ ^[46]) y que el gradiente de potencial químico de H^+ permanezca prácticamente constante durante el proceso, lo que explicaría el aumento del grado de extracción observado.

En cuanto al tipo de extractante utilizado en las MLE, se observa que el mayor grado de extracción y transferencia se logra cuando se utiliza D2EHPA como agente transportador, seguido por CYANEX 272 y en mucho menor grado por CYANEX 301.

Del análisis individual de cada sistema de MLE, se obtiene que mediante MLE-D2PA los porcentajes de extracción, con alimentaciones sin *buffer*, Figura (23(a)), se encuentran entre 65 % (La) y 84 % (Sm), mientras que, con soluciones de alimentación con *buffer*, Figura (23(b)), se encuentran entre 82%(La) y 90%(Sm). Adicionalmente el porcentaje de transferencia de los iones desde alimentaciones con y sin *buffer* no supera el 40% siendo muy similares para los cinco iones.

Del mismo modo se observa que, en el sistema MLE-C272 con soluciones de alimentación sin *buffer*, Figura (24(a)), los porcentajes de extracción y transferencia fueron muy bajos y no superan el 12 % y el 5 %, respectivamente. Mientras que, cuando se usan soluciones con *buffer*, Figura (24(b)), se logran porcentajes de extracción entre un 17 % para lantano y 60 % para samario y porcentajes de transferencia entre un 10 % y 19 %.

Con respecto al sistema MLE-C301, Figura (25), se observa que independiente del tipo de alimentación la eficiencia de extracción y transferencia es baja, esto indica que con las condiciones experimentales establecidas el extractante CYANEX 301 es el agente *carrier* menos apropiado para extraer y transferir los iones lantánidos livianos mediante la metodología de MLE.

Dado que el ion lantano fue el menos extraído en la mayoría de los casos, se calcularon los coeficientes de selectividad de los cuatro iones lantánidos con respecto al lantano, utilizando la Ecuación (11). En la Tabla (12) y Tabla (13), se presentan los valores de estos coeficientes para el proceso de extracción y transferencia, respectivamente.

Tabla 12. Coeficientes de separación con respecto al lantano, en el proceso de extracción de los iones.

Alimentación	$\beta^E(Ln/La)$					
	(s/b)	(c/b)	(s/b)	(c/b)	(s/b)	(c/b)
<i>carrier</i>						
Ln	D2PA	D2PA	C272	C272	C301	C301
Ce	1,7	1,1	2,6	4,3	1,3	0,9
Pr	2,1	1,1	4,3	5,7	1,1	0,8
Nd	1,4	1,1	3,6	6,1	1,6	0,8
Sm	2,8	1,9	4,6	7,4	1,2	0,8

*(s/b): alimentación sin *buffer*; (c/b): alimentación con *buffer*.

Tabla 13. Coeficientes de separación con respecto al lantano, en el proceso de transferencia de los iones.

Alimentación	$\beta^T(\text{Ln/La})$					
	(s/b)	(c/b)	(s/b)	(c/b)	(s/b)	(c/b)
<i>carrier</i>						
Ln	D2PA	D2PA	C272	C272	C301	C301
Ce	1,4	1,0	73,2	2,3	0,9	1,0
Pr	1,8	0,9	104,7	2,5	1,3	1,3
Nd	1,6	0,8	92,8	2,5	1,5	1,4
Sm	1,6	0,7	114,7	2,3	1,7	1,8

*(s/b): alimentación sin *buffer*; (c/b): alimentación con *buffer*.

En la Tabla (12) se observa que los valores de los coeficientes de selectividad obtenidos en el proceso de extracción (β^E) se encuentran entre 0,8 y 7,4. Algunos de estos valores indican la dificultad de obtener una separación selectiva de los iones en el proceso de extracción, tal como se evidencio en las membranas MLE-D2PA con alimentaciones con *buffer* y en las MLE-C301 en ambos tipos de alimentaciones. Por otro lado, utilizando MLE-C272 con soluciones de alimentación con y sin *buffer* se lograron coeficientes de separación entre 2,6 y 7,4. Del mismo modo, al utilizar MLE-D2PA con alimentaciones sin *buffer* se obtuvieron algunos valores de β^E mayores a 2, como por ejemplo, con las duplas Pr/La y Sm/La. Estos resultados indican que existe una mayor factibilidad de lograr la separación del ion lantano de los demás iones, mediante MLE-C272, siendo posible su obtención de forma más pura desde la solución de refino o agotada.

En la Tabla (13), se observa que de los valores más altos de los coeficientes de separación en la transferencia (β^T) son logrados con MLE-C272 en todos los casos (con *buffer* y sin *buffer*), esto indica que el extractante CYANEX 272 transfiere preferentemente hacia la fase acuosa interna los iones del Ce al Sm. Si bien, los valores de β^T obtenidos con MLE-C272 son más altos cuando se usan soluciones de alimentación sin *buffer*, en este caso, la eficiencia en la transferencia de los iones es menor que cuando se usan alimentaciones con *buffer*.

En resumen, de los resultados obtenidos, es posible indicar que con las MLE-D2PA se logran los valores más altos de %E y %T. Sin embargo, en la mayoría de los casos con este tipo de membranas no es posible lograr una separación selectiva entre los iones. Por otro lado, con las MLE-C272, cuando se utiliza soluciones de alimentación con *buffer*, se obtiene %E intermedios y %T cercanos al 20 %. No obstante, la membrana líquida con CYANEX 272 presenta ciertos grados de selectividad entre los iones, que podrían ser de utilidad en futuros experimentos de separación.

3.3.4.2. Extracción y transferencia de los iones lantánidos con D2EHPA-CYANEX 272

Dado que los mejores resultados de extracción y transferencia a través de membranas líquidas fueron logrados utilizando D2EHPA y el mayor grado de selectividad fue obtenido utilizando CYANEX 272, se consideró relevante estudiar el comportamiento de extracción y transferencia de los iones, utilizando una mezcla de estos extractantes en la membrana y así formar membranas líquidas emulsificadas mixtas (MLE-D2PA/C272). Para llevar a cabo estos experimentos se utilizaron soluciones de alimentación monometálica, ajustadas a pH 4 sin *buffer* y con *buffer*, con 1 mM de ion lantánido (140 ppm aprox). Adicionalmente, en la membrana líquida se usó una mezcla 1:1 de D2EHPA (2,5 mM): CYANEX 272(2,5 mM) y una cantidad establecida de SPAN 80 descrita en la Tabla (11).

Los resultados de extracción y transferencia de los cinco iones obtenidos con MLE-D2PA/C272, se presentan en la Figura (26(a)) para alimentaciones sin *buffer* y en la Figura (26(b)) para alimentaciones con *buffer*.

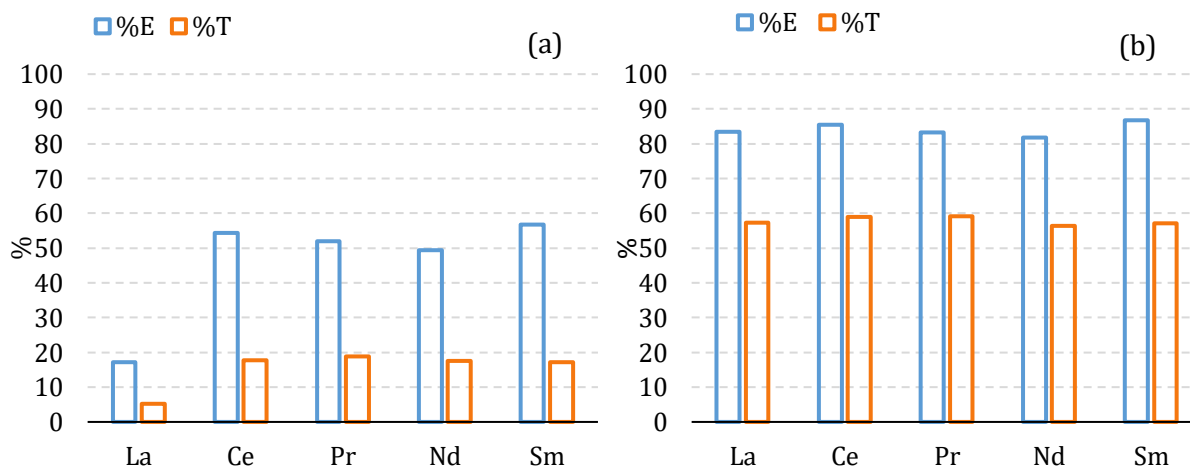


Figura 26. Porcentajes de extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante MLE-D2PA/C272 desde soluciones monometálicas sin *buffer*(a) y con *buffer*(b).

En la Figura (26) se observa que, cuando se usan soluciones de alimentación sin *buffer*(s/b), se obtienen porcentajes de extracción entre 17 % y 57 % y de transferencia entre 5 % y 19 %. Mientras que, en presencia de *buffer*(c/b) la eficiencia de extracción y transferencia aumentan, logrando porcentajes de extracción entre 82 % y 87 % y de transferencia entre 56 % y 59 %. Los resultados de extracción obtenidos en estas condiciones experimentales fueron muy similares a aquellos obtenidos con MLE-D2PA, pero con una eficiencia mayor en la transferencia de los iones.

Adicionalmente, los coeficientes de separación con respecto al lantano de los cuatro iones fueron calculados con la Ecuación (11) y se presentan en la Tabla (14).

Tabla 14. Coeficientes de separación con respecto al lantano obtenidos con MLE-D2PA/C272 en el proceso de extracción y transferencia.

Alimentación	$\beta^E(\text{Ln/La})$		$\beta^T(\text{Ln/La})$	
	(s/b)	(c/b)	(s/b)	(c/b)
<i>carrier</i>				
Ln	D2PA/C272	D2PA/C272	D2PA/C272	D2PA/C272
Ce	2,6	1,2	3,9	1,1
Pr	4,3	1,0	4,2	1,1
Nd	3,6	0,9	3,8	1,0
Sm	4,6	1,3	3,7	1,0

En la Tabla (14), se observa que cuando se utilizan soluciones de alimentación ajustadas a pH 4 sin *buffer*, los coeficientes de separación tanto en la extracción y como en la transferencia fueron altos y mayores a 2. Estos resultados indican, por un lado, la posibilidad de separar al ion lantano de los demás iones en el proceso de extracción, lo cual facilitaría su recuperación de forma más pura desde la solución de refino. Por otro lado, los altos valores de β^T indican que, la membrana líquida con esta mezcla de extractantes, presenta ciertos grados de selectividad, generando una mayor transferencia de masa hacia la fase acuosa interna de Ce, Pr, Nd y Sm que de La. Sin embargo, cuando se utilizan soluciones de alimentación con *buffer* los valores de los coeficientes indican que no es posible obtener una separación selectiva entre los iones.

En síntesis, es posible indicar que, cuando se utiliza como agente *carrier* una mezcla de CYANEX 272 y D2EHPA, es posible obtener altos grados de extracción-transferencia de los iones, siempre y cuando se utilicen alimentaciones con *buffer*. Es relevante destacar que los resultados de extracción fueron similares a aquellos obtenidos solo con D2EHPA, sin embargo, con la mezcla de extractantes se evidencia un %T mayor. También con este tipo de membranas mixta se evidencia que es posible obtener importantes grados de separación entre el ion lantano y los demás iones, siempre y cuando se utilicen alimentaciones sin *buffer*.

3.3.4.3. Cinética de extracción y transferencia de los lantánidos utilizando como *carrier* CYANEX 272 y la mezcla D2EHPA-CYANEX 272.

Como se describió en la sección 3.3.4.1 y 3.3.4.2., la eficiencia extracción y transferencia de los iones lantánidos livianos mediante membranas líquidas emulsificadas, depende del tipo de extractante y de la presencia de *buffer* en la alimentación. Dentro de los extractantes añadidos a la membrana orgánica, el CYANEX 272 demostró ser un agente transportador que le confirió a la membrana ciertos grados de selectividad, cuando la transferencia de los iones fue realizada desde alimentaciones con *buffer*. Asimismo, la mezcla de D2EHPA con CYANEX 272 (1:1) también generó un comportamiento similar en la membrana orgánica, pero cuando la transferencia de masa de los iones fue realizada desde soluciones de alimentación sin *buffer*. Estos estudios de extracción y transferencia de los cinco iones fueron realizados contactando soluciones monometálicas con las respectivas emulsiones primarias por un tiempo constante de 15 min.

En esta parte del estudio, se consideró que una opción de separación adicional podría ser aportada por posibles diferencias en las velocidades de extracción y transferencia de los iones lantánidos. Es decir, diferencias en los órdenes cinéticos podrían convertirse en una herramienta adicional para posibles separaciones. Razón por lo cual, se decidió estudiar el comportamiento cinético de extracción y transferencia de los 5 iones lantánidos utilizando dos tipos de membranas emulsionadas la MLE-C272 y la MLE-D2PA/C272. En primer lugar, para desarrollar un análisis más completo, se realizó el estudio cinético utilizando soluciones de alimentación monometálicas (solo un Ln^{+3}) y en segundo lugar usando soluciones de alimentación polimetálicas (con los 5 iones Ln^{+3}), con la finalidad de evaluar en este último caso posibles efectos de competencia en la transferencia de los iones.

Para llevar a cabo la primera sección de este estudio, se contactaron fases acuosas de alimentación monometálicas con emulsiones primarias durante tiempos variables de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 minutos. Se utilizaron soluciones acuosas de alimentación con concentración inicial de ion lantánido de 1 mM (140 ppm aprox.), ajustada a pH 4 sin *buffer* para el sistema MLE-D2PA/C272 y con *buffer* para MLE-C272. En estos experimentos para la fase membrana simple se utilizó una concentración de 5 mM de CYANEX 272 y para la fase membrana mixta una concentración de 2,5 mM de D2EHPA y 2,5 mM de CYANEX 272. La cantidad de SPAN 80 añadida a la fase membrana se detalla en la Tabla (10).

Los resultados de eficiencia de extracción y transferencia de los cinco iones, mediante MLE-C272 para los distintos tiempos de contacto, se presentan en la Figura (27(a)) y (27(b)), respectivamente. En la Tabla (15) se muestran los valores de los coeficientes de separación de los

otros cuatro iones lantánidos con respecto al lantano, para el proceso de extracción y transferencia.

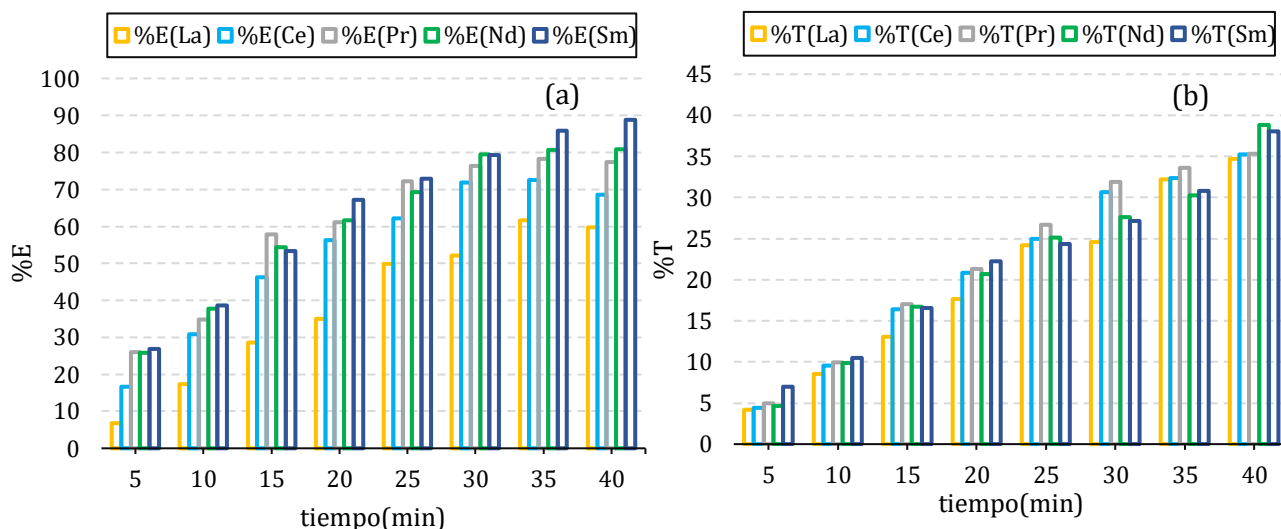


Figura 27. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos mediante MLE-C272, en función del tiempo, utilizando soluciones monometálicas con *buffer*.

Tabla 15. Coeficientes de separación de los iones con respecto al lantano obtenidos con MLE-C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizando soluciones monometálicas.

Tiempo (min)	β^E (Ln/La)				β^T (Ln/La)			
	Ce	Pr	Nd	Sm	Ce	Pr	Nd	Sm
5	2,8	4,9	4,8	5,1	1,1	1,2	1,1	1,7
10	2,1	2,6	2,9	3,0	1,1	1,2	1,2	1,3
15	2,2	3,4	3,0	2,9	1,3	1,4	1,3	1,3
20	2,4	2,9	3,0	3,8	1,2	1,3	1,2	1,3
25	1,7	2,6	2,3	2,7	1,0	1,1	1,1	1,0
30	2,3	3,0	3,5	3,5	1,4	1,4	1,2	1,1
35	1,6	2,2	2,6	3,8	1,0	1,1	0,9	0,9
40	1,5	2,3	2,8	5,3	1,0	1,0	1,2	1,2

En la Figura (27(a)) y (27(b)) se observa un incremento del porcentaje de extracción y transferencia con el aumento del tiempo de contacto, para los cinco iones en estudio. A su vez se observa que el ion lantano presenta el menor nivel de extracción. En cuanto, a la eficiencia de extracción para los demás iones, se obtiene que el ion cerio se extrae levemente mejor que La, mientras que los porcentajes de extracción más elevados fueron obtenidos con Nd, Pr y Sm. Con

relación al porcentaje de transferencia se obtuvieron valores similares para los cinco iones lantánidos, alcanzando en el mejor de los casos %T entre el 35 % y 40 % a los 40 min de contacto. Adicionalmente, en la Tabla (15), se observa que los valores de los coeficientes de separación, con respecto al La, en la etapa de extracción se encuentran entre 1,5 y 5,3, lo que sugiere que es factible la separación de ion lantano de los demás iones desde la solución de refinado. Sin embargo, a los valores β^T obtenidos indican que no sería factible la separación selectiva entre los iones Ln^{+3} mediante el proceso de transferencia global.

De la misma forma, los resultados obtenidos en la extracción y transferencia, de los cinco iones en el tiempo, mediante MLE-D2PA/C272 se presentan en la Figura (28(a)) y (28(b)), respectivamente. En la Tabla (16) se describen los valores de los coeficientes de separación de los otros cuatro iones lantánidos con respecto al lantano, para el proceso de extracción y transferencia.

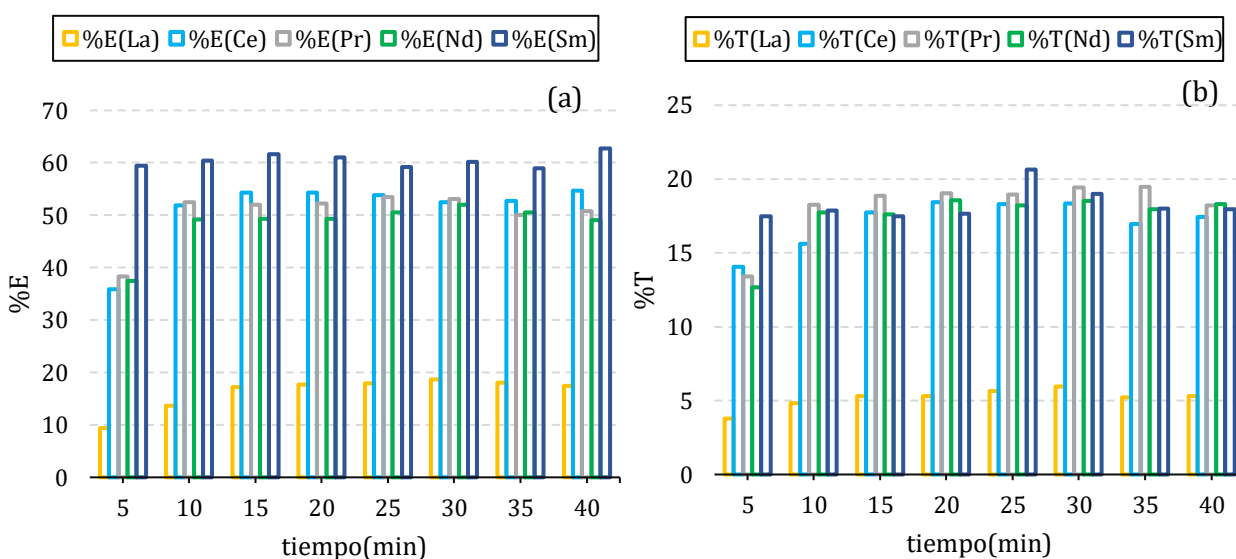


Figura 28. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos mediante MLE-D2PA/C272, en función del tiempo, utilizando soluciones monometálicas sin *buffer*.

Tabla 16. Coeficientes de separación de los iones con respecto al lantano obtenidos con MLE-D2PA/C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizando soluciones monometálicas.

tiempo (min)	β^E (Ln/La)				β^T (Ln/La)			
	Ce	Pr	Nd	Sm	Ce	Pr	Nd	Sm
5	4,5	4,9	4,8	11,7	4,2	3,9	3,7	5,4
10	5,3	5,5	4,8	7,6	3,6	4,4	4,3	4,3
15	5,7	5,2	4,7	7,7	3,9	4,2	3,8	3,8
20	5,5	5,1	4,5	7,3	4,0	4,2	4,1	3,8
25	5,3	5,3	4,7	6,6	3,7	3,9	3,7	4,3
30	4,8	4,9	4,7	6,6	3,5	3,8	3,6	3,7
35	5,1	4,5	4,6	6,5	3,7	4,4	4,0	4,0
40	5,7	4,9	4,6	7,3	3,8	4,0	4,0	3,9

En la Figura (28(a)) se observa que aproximadamente después de los 10 minutos de contacto los porcentajes de extracción para los cinco iones se mantienen constante, logrando valores promedio de 18 % para lantano, 53 % para cerio, 52 % para praseodimio, 50 % para neodimio y 60 % para samario. Este comportamiento también se observa en los resultados de transferencia, Figura (28(b)), obteniendo valores promedios de 5 % para lantano y 18 % para los demás iones.

En la Tabla (16), se observa que los valores de los coeficientes de separación en la etapa de extracción se encuentran entre 4,5 y 11,7, esto sugiere la factibilidad de separar el ion lantano de los demás iones utilizando MLE-D2PA/C272, lo que facilitaría su obtención desde el refinado. Además, en la mayoría de los casos se obtuvieron valores de los coeficientes de separación en el proceso de transferencia muy cercanos a 4, esto indica que la membrana líquida es selectiva y transfiere preferentemente Ce, Pr, Nd y Sm, obteniendo una solución *stripping* final que contiene principalmente con estos iones.

Para proceder con la segunda parte de esta sección se realizó un estudio cinético de extracción y transferencia de los cinco iones, pero esta vez desde soluciones de alimentación polimetálicas (con los cinco iones Ln⁺³ presentes en solución) utilizando MLE-C272 y MLE-D2PA/C272. El objetivo de este estudio es comparar el comportamiento cinético de cada ion y evaluar posibles competencias entre los cinco iones, generadas en el proceso de extracción y/o transferencia de las especies.

Para ejecutar los experimentos, se contactaron fases acuosas de alimentación con los cinco elementos, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario, con emulsiones primarias durante

tiempos de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos. Se utilizaron soluciones acuosas de alimentación con 0,3 mM (40 ppm aprox.) de cada ion, completando una concentración total de iones lantánidos de 1,5 mM (200ppm aprox.). La alimentación fue ajustada a pH 4 sin *buffer* para el sistema de membranas mixtas MLE-D2PA/C272 y con *buffer* para las membranas simples MLE-C272. En estos experimentos en la membrana simple se utilizó una concentración de *carrier* de 7,5 mM de CYANEX 272, mientras que en la membrana mixta una mezcla de 3,75 mM de D2EHPA y 3,75 mM de CYANEX272. La cantidad de SPAN 80 adicionada a la fase membrana se detalla en la Tabla (11). En primer lugar, los resultados de eficiencia de extracción y transferencia de los cinco iones mediante MLE-C272, para distintos tiempos de contacto, se presentan en la Figura (29(a)) y (29(b)), respectivamente.

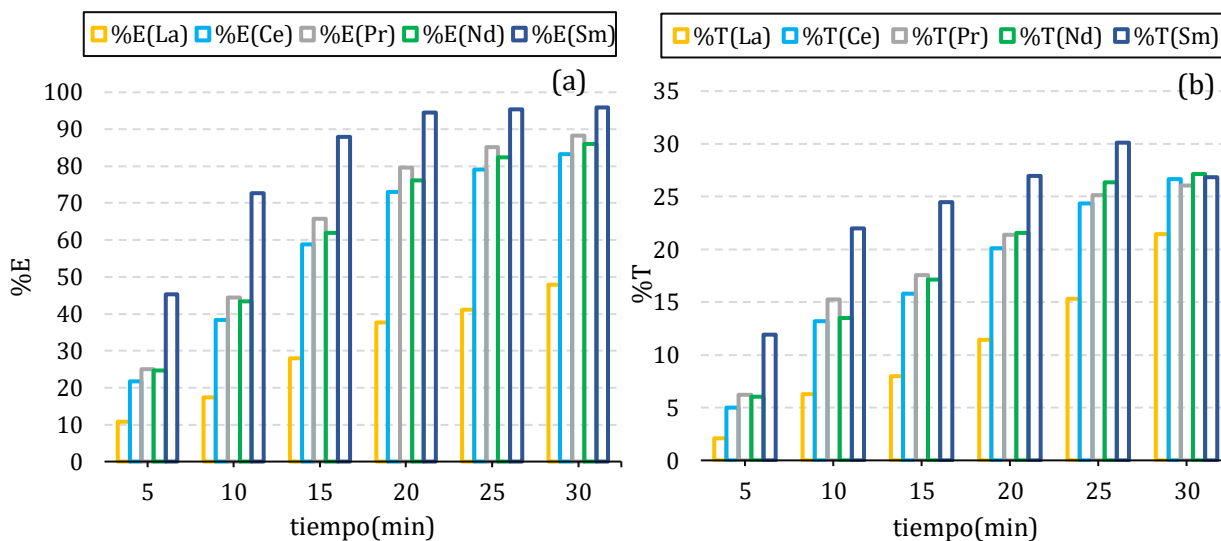


Figura 29. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos en función del tiempo, mediante MLE-C272, utilizando alimentaciones polimetálicas con *buffer*.

En la Figura (29(a)), se observa que el porcentaje de extracción, para los cinco iones en estudio, se incrementa rápidamente entre 5 y 20 min, luego aumenta lentamente entre 20 y 30 min. Adicionalmente se observa que independiente del tiempo de contacto el ion lantano es el menos extraído, mientras que con el ion samario se logra la mayor extracción, en comparación a los demás iones. En cuanto a los %E para los iones Ce, Pr y Nd se obtuvieron valores muy similares entre sí. Los valores máximos de porcentajes de extracción fueron alcanzados aproximadamente a los 30 min de contacto, con valores de 47,8 % para lantano, 83,2 % para cerio, 88,3% para praseodimio, 86 % neodimio y 95,8 % para samario.

En la Figura (29(b)), se observa que el porcentaje de transferencia en la mayoría de los casos se incrementa rápidamente con el tiempo de contacto entre 5 y 30 min. Los valores de %T, logrados en el rango de tiempo estudiado, fueron menores a 30 % aproximadamente, donde la menor transferencia se obtuvo con lantano, mientras que la mayor transferencia fue lograda con samario. Por otro lado, los %T para Ce, Pr y Nd fueron muy similares en todo el proceso.

En la Tabla (17) se presentan los valores de los coeficientes de separación entre los cinco iones, para el proceso de extracción y transferencia mediante MLE-C272.

Tabla 17. Coeficientes de separación entre los cinco iones obtenidos con MLE-C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizado alimentaciones polimetálicas.

β^E (Ln1/Ln2)										
Tiempo (min)	Ce/La	Pr/La	Nd/La	Sm/La	Pr/Ce	Nd/Ce	Sm/Ce	Nd/Pr	Sm/Pr	Sm/Nd
5	2,3	2,8	2,7	6,8	1,2	1,2	3,0	1,0	2,5	2,5
10	3,0	3,8	3,6	12,7	1,3	1,2	4,3	1,0	3,3	3,5
15	3,7	4,9	4,2	18,6	1,3	1,1	5,1	0,8	3,8	4,5
20	4,5	6,5	5,3	28,5	1,4	1,2	6,3	0,8	4,4	5,4
25	5,4	8,1	6,7	29,4	1,5	1,2	5,5	0,8	3,6	4,4
30	5,4	8,2	6,7	25,1	1,5	1,2	4,6	0,8	3,0	3,7
β^T (Ln1/Ln2)										
Tiempo (min)	Ce/La	Pr/La	Nd/La	Sm/La	Pr/Ce	Nd/Ce	Sm/Ce	Nd/Pr	Sm/Pr	Sm/Nd
5	2,5	3,1	3,0	6,4	1,3	1,2	2,6	1,0	2,0	2,1
10	2,3	2,7	2,3	4,2	1,2	1,0	1,8	0,9	1,6	1,8
15	2,2	2,5	2,4	3,7	1,1	1,1	1,7	1,0	1,5	1,6
20	1,9	2,1	2,1	2,9	1,1	1,1	1,5	1,0	1,4	1,3
25	1,8	1,9	2,0	2,4	1,0	1,1	1,3	1,1	1,3	1,2
30	1,3	1,3	1,4	1,3	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0

En la Tabla (17), se registran valores de los coeficientes de separación en los procesos de extracción y transferencia para las diferentes duplas Ln1/Ln2. En los resultados expuestos en esta tabla se observa que los valores más altos de β^E se obtienen con las duplas de Ln/La, Sm/Ce, Sm/Pr y Sm/ Nd. Estos resultados confirman que cuando se tiene una solución de alimentación que contiene los cinco iones lantánidos livianos sería posible separar el ion lantano de los demás iones, obteniéndolo de forma más pura desde el refino. Del mismo modo si se tiene una solución de alimentación que contiene solo cuatros de los iones como Ce, Pr, Nd, Sm, sería posible separar el ion Sm de los demás iones, obteniendo un refino resultante principalmente Ce, Pr y Nd.

En cuanto a los coeficientes de separación para el proceso de transferencia, β^T , se observa que los valores más altos se obtienen con las duplas Ln/La, los cuales tienden a disminuir con el aumento del tiempo de contacto. Estos resultados indican que la membrana a tiempos iniciales transporta preferentemente de mayor a menor los iones Sm, Pr, Nd y Ce.

Por otro lado, en la mayoría de los casos, las demás duplas sin lantano generan valores de β^T cercanos a 1, indicando que en estas condiciones no es posible realizar una separación de estos iones (Ce, Pr, Nd y Sm) en el proceso global de transferencia.

En segundo lugar, se presentan los resultados de eficiencia de extracción y transferencia de los cinco iones mediante MLE-D2PA/C272, para distintos tiempos de contacto, en la Figura (30(a)) y (30(b)), respectivamente.

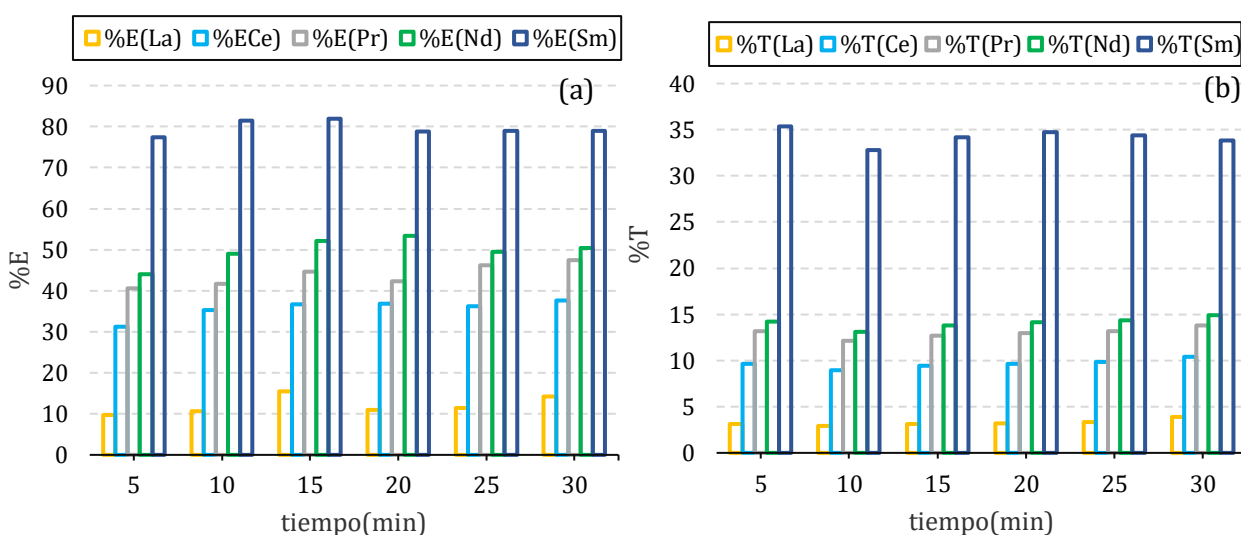


Figura 30. Porcentajes de extracción(a) y transferencia (b) de los iones lantánidos livianos en función del tiempo, mediante MLE-D2PA/C272, utilizando alimentaciones polimetálicas sin *buffer*.

En las Figuras 30(a) y 30 (b) se observa que los porcentajes de extracción y transferencia, para los cinco iones en estudio, se mantienen constante durante el tiempo analizado, logrando porcentajes de extracción promedio de 12 % para lantano, 36 % para cerio, 44 % para praseodimio, 50 % para neodimio, 80 % para samario y porcentaje de transferencia promedio de 3 % para lantano, 10 % para cerio, 13 % para praseodimio, 14 % para neodimio y 34 % para samario. Ambos comportamientos tanto en la extracción como en la transferencia se asemejan a los resultados cinéticos obtenidos con el mismo sistema de membranas, pero utilizando soluciones monometálicas.

En la Tabla (18) se presentan los valores de los coeficientes de separación entre los cinco iones, para el proceso de extracción y transferencia mediante MLE-C272.

Tabla 18. Coeficientes de separación entre los cinco iones obtenidos con MLE-D2PA/C272 en el proceso de extracción y transferencia, utilizado alimentaciones polimetálicas.

$\beta^E (Ln1/Ln2)$										
Tiempo (min)	Ce/La	Pr/La	Nd/La	Sm/La	Pr/Ce	Nd/Ce	Sm/Ce	Nd/Pr	Sm/Pr	Sm/Nd
5	4,2	6,3	7,3	31,7	1,5	1,7	7,5	1,1	5,0	4,3
10	4,6	6,0	8,1	37,0	1,3	1,8	8,1	1,3	6,1	4,6
15	3,2	4,4	6,0	24,9	1,4	1,9	7,9	1,4	5,6	4,2
20	4,7	5,9	9,2	30,0	1,3	2,0	6,3	1,6	5,1	3,3
25	4,4	6,7	7,6	29,2	1,5	1,7	6,6	1,1	4,4	3,8
30	3,6	5,4	6,1	22,5	1,5	1,7	6,2	1,1	4,2	3,7
$\beta^T (Ln1/Ln2)$										
Tiempo (min)	Ce/La	Pr/La	Nd/La	Sm/La	Pr/Ce	Nd/Ce	Sm/Ce	Nd/Pr	Sm/Pr	Sm/Nd
5	3,3	4,7	5,2	17,1	1,4	1,6	5,1	1,1	3,6	3,3
10	3,3	4,7	5,1	16,4	1,4	1,5	5,0	1,1	3,5	3,2
15	3,2	4,5	5,0	16,0	1,4	1,5	5,0	1,1	3,6	3,2
20	3,3	4,6	5,0	16,3	1,4	1,5	5,0	1,1	3,6	3,2
25	3,2	4,4	4,8	15,1	1,4	1,5	4,8	1,1	3,4	3,1
30	2,9	4,0	4,4	12,7	1,4	1,5	4,4	1,1	3,2	2,9

En Tabla (18) se registran altos valores para los β^E con las duplas de Ln/La independiente del tiempo de contacto, indicando que también sería posible recuperar el ion lantano de forma más pura desde la solución de refinado. Del mismo modo, también se obtienen valores altos para las duplas de Sm/Ce, Sm/Pr y Sm/Nd, demostrando que el ion samario es removido preferentemente de la alimentación, lo que permitiría su separación de los demás iones.

Paralelamente, también se observa que los valores más altos de β^T se obtienen con las duplas Ln/La, esto se debe a los bajos niveles de extracción y retro extracción obtenidos con lantano. La magnitud de estos valores indica que la membrana líquida transfiere selectivamente de mayor a menor Sm, Nd, Pr, Ce y en una cantidad muy mínima La. Adicionalmente los valores de β^T , para las duplas Sm/Ce, Sm/Pr y Sm/ Nd, estuvieron entre 3 y 5, confirmando que el ion samario es transferido preferentemente hacia la fase acuosa interna de *stripping*, sugiriendo que este ion podría ser obtenido de forma más concentrada y pura en esta solución acuosa.

En cuanto, a los β^T para las duplas de Pr/Ce, Nd/Ce y Pr/Nd se obtuvieron valores cercanos a 1, indicando que entre estos iones no es posible realizar una separación efectiva, con este tipo de membrana, por medio del proceso de transferencia global.

Los resultados obtenidos del estudio cinético de extracción y transferencia confirman que los cinco iones lantánidos son extraídos y transferidos a través de las membranas líquidas utilizadas, en distintos niveles de eficiencia durante el rango de tiempo estudiado. Adicionalmente, es posible afirmar que el estudio de transferencia de los iones desde soluciones monometálicas es una buena aproximación, para obtener una estimación del comportamiento de transferencia de masa esperado utilizando soluciones polimetálicas.

En síntesis, los resultados indican que el ion lantano se extrae y transfiere en menor cantidad que los demás iones de la serie, utilizando MLE-C272 y MLE-D2PA/C272. Del mismo modo el ion samario fue el ion con mayor grado de extracción y transferencia con las mismas membranas.

Adicionalmente, se observó que en el sistema MLE-D2PA/C272 la concentración de los iones tanto en el refinado como en la fase *stripping* fue constante durante el proceso. Esto puede deberse a varias razones, una de ellas es que los flujos de los iones lantánidos, extraídos de la fase acuosa de alimentación, transferidos a través de la membrana y recuperados en la fase acuosa *stripping*, se detuvieron probablemente como resultado de la disminución del pH en la fase acuosa de alimentación, generando que la diferencia de pH entre ambas fases acuosas de la emulsión, sea muy baja, frenando el flujo de H^+ y por lo tanto de Ln^{+3} [57]. Otra explicación es que el sistema de MLE haya alcanzado una condición de equilibrio de transferencia de masa en todas las etapas. También es posible que los mecanismos de las reacciones involucradas en este sistema de membrana emulsionada sean más complejos, debido a que la membrana contiene una mezcla de dos extractantes, que podrían generar la transferencia de los iones por medio de reacciones paralelas y/o secuenciales, o por un efecto sinérgico entre ambos extractantes.

En cambio, en el sistema de membranas MLE-C272, las concentraciones de los iones lantánidos en la alimentación, en la fase membrana y en la fase acuosa *stripping*, varían permanentemente, sugiriendo que la transferencia de los iones sucede en condiciones de no equilibrio [58].

3.3.4.3.1. Modelo Cinético de transferencia de masa de los iones lantánidos a través de MLE.

Como se explicó anteriormente, los procesos de separación por medio de membranas líquidas combinan la extracción y la retro-extracción en una única etapa. La selectividad del proceso depende tanto del equilibrio de extracción y retro-extracción en las interfaces como de la cinética de las especies transferidas. Adicionalmente se ha registrado que la transferencia de iones metálicos a través de membranas líquidas emulsionadas, que contienen extractantes ácidos, ocurre por medio de un mecanismo de transporte facilitado que acopla el flujo de dos especies, por

un lado, los iones metálicos (M^{+n}) desde la alimentación hacia la fase acuosa *stripping* y por otro los protones (H^+) en sentido contrario. En este caso, la diferencia de $[H^+]$ entre ambas fases es la fuerza conductora del proceso de transferencia de masa involucrado, permitiendo que los iones M^{+n} puedan ser transferidos incluso desde soluciones de alimentación diluidas en contra de su gradiente de concentración [57]. En estas condiciones el proceso de transferencia global se rige más por parámetros cinéticos que de equilibrio, es decir, es gobernado por una transferencia de masa de no equilibrio [58,59].

Generalmente, este tipo de transferencia a través de membranas líquidas ha sido descrito eficientemente por leyes cinéticas de *pseudo* primer orden que definen un mecanismo de dos etapas consecutivas que se encuentran favorablemente desplazadas hacia la transferencia de los iones desde la alimentación hacia la fase *stripping*, por lo que son consideradas prácticamente etapas irreversibles [58,60], que dependerían principalmente solo de las concentraciones de los iones transferibles. Asumiendo que los iones lantánidos livianos son transferidos, a través de las MLE sintetizadas, mediante un mecanismo facilitado acoplado en contra corriente, se sugiere que la transferencia de masa de los iones pueda ser explicada por este mecanismo el cual se representa en la Ecuación (12).



Donde Ln_a , Ln_m y Ln_s , son el número de moles de iones lantánidos contenidos, en la alimentación, en la fase membrana y en la fase *stripping*, respectivamente, a diferentes tiempos. Mientras que k_1 y k_2 son las constantes de velocidad aparentes en min^{-1} en el proceso de extracción y *stripping*, respectivamente.

La relación entre el número de moles presente en cada fase se puede expresar mediante el balance de masa de la Ecuación (13):

$$Ln_a^0 = Ln_a + Ln_m + Ln_s \quad (13)$$

Donde Ln_a^0 es el número de moles de iones iniciales en la alimentación. La Ecuación (13) también puede ser representada adimensionalmente por concentraciones reducidas o mediante fracciones molares, tal como se describe en la Ecuación (14). Donde $X_a = (Ln_a/Ln_a^0)$, $X_m = (Ln_m/Ln_a^0)$, $X_s = (Ln_s/Ln_a^0)$,

$$1 = X_a + X_m + X_s \quad (14)$$

Luego el esquema de transferencia de masa propuesto en la Ecuación (15), puede ser descrito de acuerdo a las ecuaciones de velocidad (16), (17) y (18) [60].



$$\frac{dX_a}{dt} = -k_1 X_a = J_a \quad (16)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = k_1 X_a - k_2 X_m = J_m \quad (17)$$

$$\frac{dX_s}{dt} = k_2 X_m = J_s \quad (18)$$

Donde J_a , J_m y J_s representan el flujo instantáneo del metal en cada una de las tres fases.

La integración de las ecuaciones diferenciales (16), (17) y (18) en las condiciones de contorno $t=0$, $X_a=1$, $X_m=0$ y $X_s=0$, $k_1 \neq k_2$, conduce a las expresiones que representan la variación de las fracciones molares, X_a , X_m y X_s , con el tiempo, Ecuación (19), (20) y (21), respectivamente.

$$X_a = e^{-k_1 t} \quad (19)$$

$$X_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (20)$$

$$X_s = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \quad (21)$$

Se puede observar que la fracción molar en la fase de alimentación (X_a) presenta una evolución de decrecimiento monoexponencial, mientras que la fracción molar de las especies iónicas en la membrana (X_m) y en la fase *stripping* (X_s), tienen un comportamiento bi-exponencial en el tiempo. La variación de X_m en el tiempo presenta un máximo que se alcanza en un tiempo denominado t_{\max} el cual se obtiene de $dX_m/dt = 0$, y se expresa en la ecuación (22) [58].

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (22)$$

Sustituyendo $t=t_{\max}$ en las Ecuaciones (19) y (21), se obtienen las expresiones de flujo máximo, en la interfase alimentación-membrana (J_a^{\max}), Ecuación (23) y en la interfase membrana-*stripping* (J_s^{\max}), Ecuación (24) [58]. Cuando $t=t_{\max}$, la concentración de iones en la membrana no varía con el tiempo, por lo tanto, se dice que el sistema se encuentra en estado estacionario. Luego el flujo de iones que ingresa y sale de la membrana son iguales, pero de signo opuesto, tal como se presenta en la Ecuación (24).

$$J_a^{\max} = \left[\frac{dX_a}{dt} \right]_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \quad (23)$$

$$J_s^{\max} = \left[\frac{dX_s}{dt} \right]_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (24)$$

$$-J_a^{\max} = J_s^{\max} \quad (25)$$

Se realizó un ajuste no lineal del modelo cinético propuesto a los resultados experimentales presentados en la sección 3.3.4.3 . El ajuste fue realizado mediante un software analítico que permite realizar la iteración simultánea de las constantes cinéticas k_1 y k_2 , hasta lograr el mejor ajuste de las curvas del modelo con los puntos experimentales. Como resultado del análisis de ajuste se obtuvo que, en el caso de los resultados obtenidos con MLE-C272, el modelo cinético propuesto generó valores de R^2 cercanos a 1 y χ^2 muy cercanos a 0, cumpliendo con la bondad del ajuste. Sin embargo, no se logró un ajuste adecuado del modelo cinético con los puntos experimentales obtenidos mediante MLE-D2PA/C272, indicando que este modelo no es adecuado para describir el proceso de transferencia de masa de los iones con estas membranas. Es importante considerar que, con este último sistema de membranas, el cual contiene una mezcla de extractantes, los mecanismos de transporte de los iones podrían ser más complejos, por ejemplo: vía reacciones reversibles o irreversibles, paralelas y/o secuenciales, o incluso por medio de un efecto sinérgico entre ambos extractantes. Esto dificulta que el proceso de transferencia pueda ser explicado por las leyes cinéticas que comúnmente se utilizan en este tipo de membranas.

Las fracciones molares (X_a , X_m y X_s) obtenidas experimentalmente con membranas MLE-C272 (puntos) y estimadas a partir de las Ecuaciones (19-21) (línea punteada), a diferentes tiempos, se presentan en la Figura (31) utilizando soluciones de alimentación monometálicas y en la Figura (32) soluciones de alimentación polimetálicas.

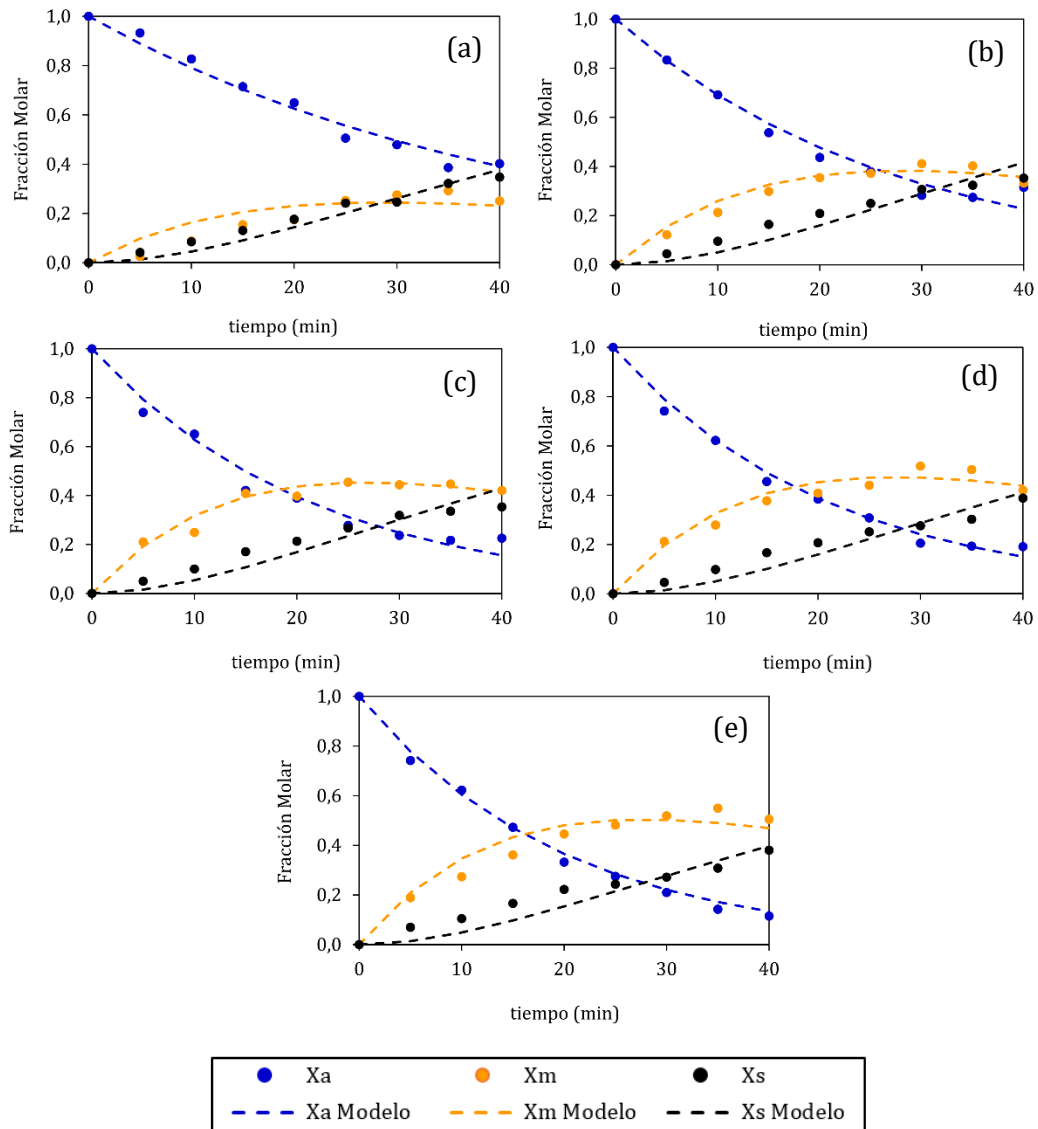


Figura 31. Variación en el tiempo de la fracción molar de (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd y (e) Sm en la fase de alimentación (X_a), en la fase membrana (X_m) y en la fase *stripping* (X_s). Fase acuosa de alimentación monometálica *con buffer*, $[Ln]_i=1$ mM (140 ppm aprox.) y membranas líquidas emulsificadas MLE-C272, $[CYANEX\ 272]=5$ mM.

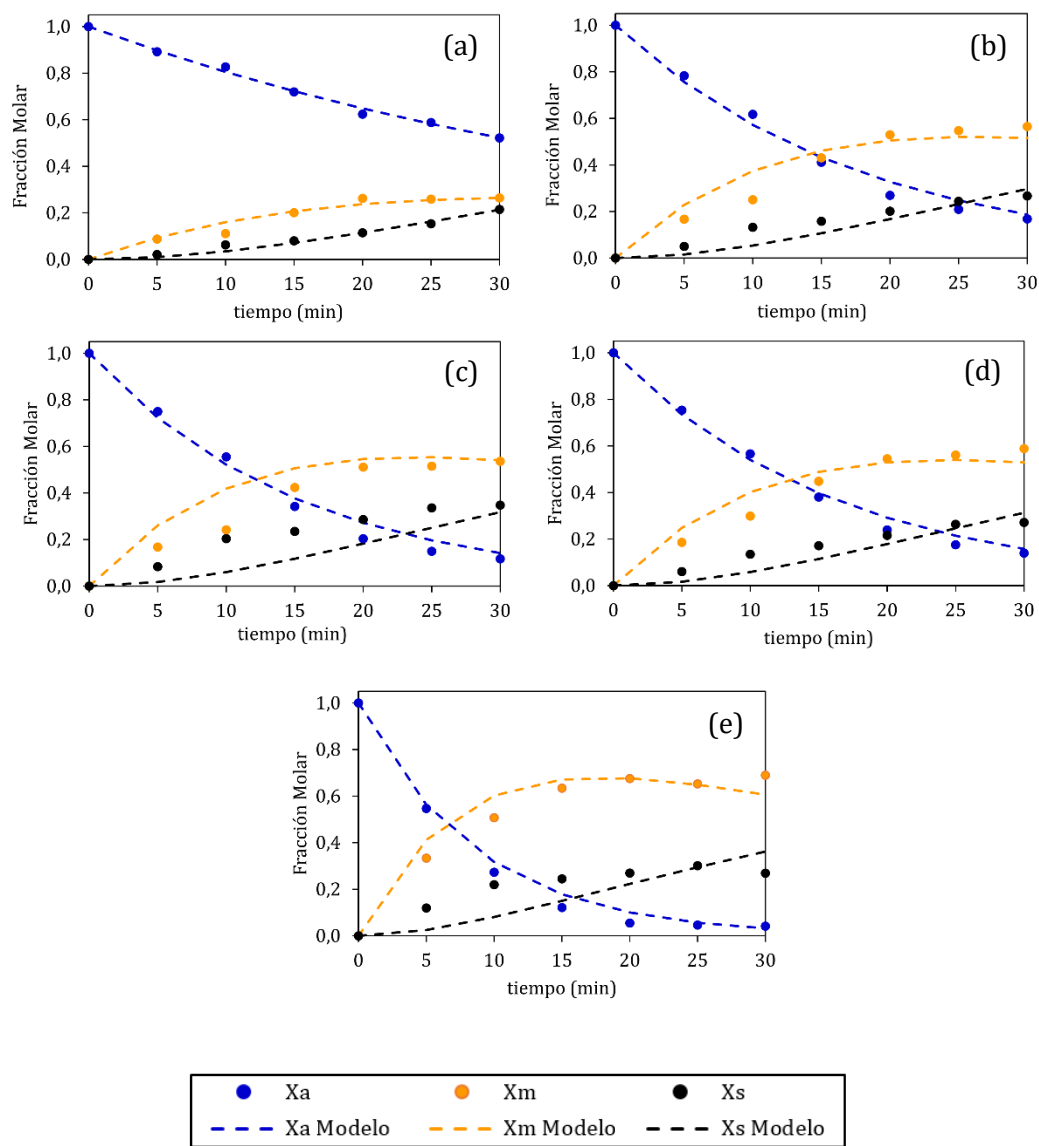


Figura32. Variación en el tiempo de la fracción molar de (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd y (d) Sm en la fase de alimentación (X_a), en la fase membrana (X_m) y en la fase *stripping* (X_s). Fase acuosa de alimentación polimetálica con *buffer* $Ln]_i=0,3$ mM de cada ion (40 ppm aprox.) y membranas líquidas emulsificadas MLE-C272, [CYANEX 272]=7,5 mM.

Los resultados experimentales presentes en las Figuras (31) y (32) fueron muy similares para los cinco iones y revelan que X_a disminuye exponencialmente con el tiempo, acompañado de un aumento simultáneo de X_s , mientras que X_m aumenta rápidamente hasta los 20 min aproximadamente y luego decae lentamente hasta el final del proceso.

Por medio del ajuste no lineal del modelo a los resultados experimentales se obtuvieron los parámetros cinéticos de: la constante de velocidad aparentes del proceso de extracción (k_1) y

retroextracción o *stripping* (k_2), los flujos máximos alcanzados (J^{\max}) y el tiempo máximo (t_{\max}), los cuales se presentan en la Tabla (19).

Tabla 19. Constante de velocidad para el proceso de extracción (k_1), retroextracción (k_2) y flujos máximos de transporte (J^{\max}) para los cinco iones lantánidos utilizando soluciones de alimentación monometálicas y polimetálicas.

Alimentación monometálica					R ²			χ ²		
Ln	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	t _{max} (min)	J ^{max} (min ⁻¹)	X _a	X _m	X _s	X _a	X _m	X _s
La	0,023	0,049	28,9	0,012	0,984	0,825	0,971	0,017	0,133	0,139
Ce	0,037	0,034	28,1	0,013	0,977	0,967	0,946	0,047	0,024	0,178
Pr	0,047	0,030	26,8	0,013	0,978	0,966	0,940	0,054	0,021	0,191
Nd	0,047	0,027	27,5	0,013	0,992	0,952	0,952	0,022	0,027	0,187
Sm	0,050	0,025	27,8	0,012	0,997	0,941	0,944	0,014	0,043	0,380
Alimentación polimetálica					R ²			χ ²		
Ln	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	t _{max} (min)	J ^{max} (min ⁻¹)	X _a	X _m	X _s	X _a	X _m	X _s
La	0,022	0,039	33,9	0,010	0,994	0,957	0,982	0,002	0,018	0,038
Ce	0,056	0,025	26,0	0,013	0,992	0,931	0,907	0,023	0,067	0,228
Pr	0,065	0,025	24,0	0,014	0,992	0,913	0,851	0,039	0,127	0,805
Nd	0,062	0,025	24,6	0,014	0,995	0,942	0,898	0,021	0,053	0,258
Sm	0,115	0,022	17,9	0,015	0,995	0,945	0,881	0,050	0,044	0,693

Los parámetros estadísticos presentados en la Tabla (19) indican una buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo, sugiriendo que en el caso de las MLE-C272 el proceso de transferencia de los iones lantánidos, desde la alimentación hacia la fase *stripping*, se ajustaría a leyes cinéticas de *pseudo* primer orden planteadas, que describen un mecanismo definido en dos etapas consecutivas e irreversibles de extracción y retroextracción.

Del conjunto de parámetros cinéticos obtenidos en la Tabla (19). Se observa que, en la mayoría de los casos a excepción del ion lantano, los iones ingresan a la membrana con una mayor rapidez que cuando son liberados de esta hacia la fase acuosa interna, es decir, $k_1 > k_2$. Dado que la segunda etapa es más lenta el complejo metal-extractante se acumula cada vez más en la membrana orgánica hasta alcanzar un valor máximo. Adicionalmente, la magnitud de los valores de k_1 y k_2 pueden ser usados para identificar la etapa limitante de la velocidad. Por lo que se refiere al transporte del ion La resultó que $k_2 > k_1$, por lo tanto, sugiere que la etapa de extracción es la limitante y responsable, en gran medida, de la resistencia de transferencia de masa global. En el caso de la transferencia del ion Ce desde soluciones monometálicas, se obtuvo $k_1 \sim k_2$, lo cual indica que el proceso de transferencia es controlado por ambas etapas. Con respecto al transporte de los demás iones se obtuvo valores de $k_1 > k_2$, revelando que la transferencia de masa puede estar

gobernada por la acción combinada de la reacción de *stripping* y la difusión del metal-extractante a través de la fase membrana líquida.

En general, se observa que tanto en soluciones monometálicas como polimetálicas la constante de velocidad k_1 aumenta y la constante de velocidad k_2 disminuye desde el lantano al samario. Esto revela que los iones más pequeños de la serie son extraídos de la alimentación con mayor rapidez, pero son liberados de forma más lenta hacia la fase acuosa interna de *stripping*. Esto se debería posiblemente a la fuerza del enlace coordinado metal-extractante, ya que esta aumentaría con el incremento del número atómico del ion Ln^{+3} , según la teoría de ácidos-bases duros-blandos (HSAB)[47]. De esta forma, se ve favorecida la formación del enlace coordinado más estable, entre el extractante y los iones más pesados de la serie, pero se dificulta la ruptura de este mismo complejo y la liberación de estos iones hacia la fase acuosa de *stripping*.

Adicionalmente, con los valores de las constantes de velocidad se calculó el t_{max} , tiempo en el cual se obtiene el flujo máximo de transporte de los iones en la entrada y en la salida de la membrana. El t_{max} para el transporte de los cinco iones desde soluciones monometálicas fue cercano a 30 min, mientras que desde soluciones polimetálicas el t_{max} disminuyó desde el La al Sm de 34 minutos a 18 minutos, lo cual se debe principalmente al aumento de k_1 . Los valores de flujo máximo de transporte desde soluciones monometálicas fueron muy similares para los cinco iones, con valores cercanos a $0,013 \text{ min}^{-1}$, mientras que desde soluciones polimetálicas los flujos máximos de transporte aumentaron levemente desde el La al Sm de $0,01 \text{ min}^{-1}$ a $0,015 \text{ min}^{-1}$. Los resultados obtenidos de la aplicación del modelo cinético propuesto nos indican que los cinco iones lantánidos presentan cinéticas de extracción y transferencia similares, donde las diferencias más relevantes fueron observadas en la etapa de extracción principalmente con los iones que están en los extremos de la serie, como La y Sm. Por ejemplo, utilizando soluciones monometálicas se obtuvo una razón $k_1(\text{Sm})/k_1(\text{Ln})$ cercano a 2 con lantano y a 1 con los demás iones. Asimismo, con soluciones polimetálicas se obtuvo una razón de $k_1(\text{Sm})/k_1(\text{Ln})$ cercano a 5 con lantano y a 2 con los demás iones, lo cual confirma que la membrana MLE-C272 es selectiva y el transporte de los iones utilizando este tipo de MLE estaría regido de forma importante por parámetros cinéticos. En esta parte del estudio se prueba que una opción de separación adicional de los cinco iones lantánidos estudiados, podría ser aportada por las diferencias generadas en las velocidades de extracción y transferencia de los iones lantánidos.

En síntesis, los resultados de transferencia obtenidos en este capítulo confirman la posibilidad de utilizar la metodología de MLE para recuperar y concentrar iones lantánidos livianos presentes en forma diluida en soluciones acuosas débilmente ácidas. Los resultados han demostrado que la

metodología sería una alternativa eficiente comparada con un proceso SX convencional. Las ventajas principales de esta metodología de separación son: consumo mínimo de solvente orgánico y de extractante, ya que este último se regenera *in-situ* constantemente producto de las reacciones de extracción y retroextracción, que ocurren simultáneamente en lados opuestos de la membrana. Una mayor área interfacial por unidad de volumen de extractor, dado a la formación de un gran número de glóbulos de emulsión doble formados, lo que genera un elevado flujo metálico en menor tiempo. En términos operacionales esta metodología plantea la reducción de los espacios físicos requeridos, ya que la reacción de extracción y retroextracción se generan en un solo reactor en una sola etapa.

3.4. CONCLUSIONES (RESUMEN)

I) Estabilidad del sistema emulsionado

- Se determinó que los tres extractantes organofosforados utilizados para la formulación de MLE, se adsorben preferentemente en la interfase acuoso-orgánico generando un exceso superficial que influye en la tensión interfacial del sistema.
- Se confirmó que el surfactante SPAN 80 exhibe una notable actividad interfacial, generando un exceso superficial mayor en comparación a los extractantes organofosforados. Por lo tanto, la cantidad de tensoactivo utilizado es clave para el grado de estabilidad deseada en estos sistemas.
- Se estableció que para lograr un sistema de membranas líquidas emulsificadas con los mínimos parámetros de estabilidad requeridos para permitir la extracción y transferencia de los iones lantánidos, se necesita la adición de una cantidad muy precisa de agente tensoactivo SPAN 80.
- Se evidenció que la reacción química interfacial de extracción y retroextracción, tiene un efecto importante en la estabilidad de la doble emulsión, obligando que el sistema requiera una cantidad mínima basal de tensoactivo para la estabilidad propia del sistema emulsionado y un adicional disuelto en la membrana para compensar la migración constante de moléculas de extractante desde la interfase acuoso-orgánico.
- Se demostró que es posible obtener membranas líquidas emulsificadas utilizando los tres extractantes organofosforados CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, siempre y cuando se identifiquen las variables más significativas que intervienen en la estabilidad de la doble emulsión.
- Para evitar realizar pruebas de estabilidad cada vez que se modifiquen las condiciones experimentales del sistema emulsionado, se determinó que es posible establecer relaciones matemáticas que permitan predecir formulaciones adecuadas para ser utilizadas en procesos de separación de especies químicas.
- Se estableció que para romper la emulsión primaria cargada y recuperar la fase acuosa interna con los iones lantánidos transferidos se requiere aplicar un voltaje de 10,5 kV.

II) Transferencia de los iones lantánidos

- Se confirmó que los iones lantánidos son extraídos desde soluciones diluidas y transferidos a través de la membrana en mayor grado con D2EHPA, luego con CYANEX 272 y en menor grado con CYANEX 301.
- Se determinó que la presencia del *buffer* a pH 4 en la solución de alimentación mejora la eficiencia de extracción y transferencia de los cinco iones en comparación cuando se utiliza una alimentación sin *buffer*, dado que permite mantener el gradiente de potencial químico de los H⁺ a través de la membrana.
- De acuerdo al concepto de selectividad en la extracción y transferencia de los iones lantánidos, se determinó que las membranas líquidas con CYANEX 272 y con la mezcla CYANEX 272-D2EHPA, bajo algunas condiciones experimentales específicas, presentan ciertos grados de selectividad entre los iones, que podrían ser de utilidad en futuros experimentos de separación.
- Dentro de los sistemas de MLE estudiados destaca la MLE-D2PA/CY272, dado que demostró ser un tipo de membrana líquida que puede generar altos grados de extracción y transferencia de los iones, cuando se utilizan alimentaciones con *buffer* e importantes grados de separación entre el ion lantano y los demás iones, cuando se usan alimentaciones sin *buffer*.
- Mediante los estudios cinéticos realizados utilizando MLE-C272 y MLE-D2PA/C272, se demostró que los cinco iones lantánidos son extraídos y transferidos logrando diferentes niveles de eficiencia dependiendo del tiempo de contacto, pudiendo ser una opción interesante para futuras vías de separación
- Se estableció que el estudio cinético de transferencia de los iones, utilizando soluciones monometálicas, es una buena aproximación para estimar el comportamiento de transferencia con soluciones polimetálicas.
- La disminución del pH en la fase acuosa de alimentación genera que el flujo de iones Ln⁺³, a través de la membrana MLE-D2PA/C272, disminuya hasta el punto de detenerse, causando que los %E y %T se mantuvieran constantes durante el tiempo estudiado.
- Se evidenció que las membranas utilizadas en el estudio cinético generaron ciertos grados de separación entre algunos iones de la serie estudiada. Destacan altos valores para los coeficientes $\beta^E(\text{Ln}/\text{La})$ y $\beta^T(\text{Sm}/\text{Ln})$, indicando que existe una gran factibilidad de recuperar el ion lantano de forma más pura desde la solución acuosa de alimentación agotada(refino) y

de obtener al ion Sm de forma más concentrada y pura desde la solución acuosa de *stripping* cargada.

- Mediante un ajuste no lineal de un modelo cinético utilizado para describir el mecanismo el transporte facilitado acoplado a través de ML, se encontró una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales obtenidos con MLE-C272 (con *buffer*) no así con aquellos obtenidos mediante MLE-D2PA/C272 (sin *buffer*). Este hecho confirmaría que el transporte de los iones a través de la MLE-C272 se rige por leyes cinéticas de *pseudo* primer orden que describen un mecanismo donde los procesos de extracción y retroextracción, se definen como dos etapas consecutivas e irreversibles.
- Dado que en la mayoría de los casos se obtuvieron valores de $k_1 > k_2$, se estableció que la transferencia de los iones lantánidos livianos a través de MLE-C272 estaría gobernada por la acción combinada entre la difusión del complejo metal-extractante en la membrana y la reacción interfacial de retroextracción.
- Se determinó que existe una importante relación entre las propiedades acido-base de los iones lantánidos con la velocidad de extracción y retroextracción. Se deduce que cuando estos ácidos de Lewis son más duros (número atómico mayor), forman un enlace coordinado metal-extractante más estable que favorece la extracción, pero dificulta la ruptura de este complejo, aumentando la resistencia de transferencia masa hacia la fase *stripping*.
- Dado que los J^{\max} obtenidos desde soluciones monometálicas para los cinco iones fueron similares y desde soluciones polimetálicas fueron levemente distintos, aumentando levemente desde el La al Sm. Se deduce que, cuando los cinco iones se encuentran en la alimentación, se generaría un grado de competencia entre ellos para lograr ser extraídos afectando en la cinética de extracción individual de cada ion.
- Mediante el estudio cinético realizado, se demostró que la diferencia en la velocidad de extracción y transferencia, entre los iones lantánidos livianos, podría presentarse como una opción interesante para obtener un grado de separación relevante entre estos iones. De esta forma es posible lograr que a los pocos minutos de contacto se logre separar lantano obteniéndolo principalmente en refinado y concentrar Sm en la fase acuosa de retroextracción.
- La metodología de MLE se presentaría como una alternativa eficiente comparada con un proceso SX convencional, permitiendo disminuir la cantidad de extractante, solvente orgánico y los tiempos de operación.

CAPITULO 4. NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS

4.1. INTRODUCCION

Una nanopartícula (NP) podría definirse como una pequeña partícula con un tamaño menor a 100 nm. En general, los nanomateriales presentan propiedades físicas, químicas, eléctricas, reológicas, magnéticas, ópticas, mecánicas diferentes en comparación a los mismos materiales con tamaños macroscópicos. Es por esta razón que han tenido una serie de aplicaciones en las áreas de medio ambiente, medicina, energía, agricultura, química, información, etc. [61].

Una de las características que poseen los sistemas nanoparticulados es la gran relación área/masa, es decir estos contienen un gran porcentaje de átomos superficiales en comparación a los átomos que constituyen las nanopartículas [62], esta característica permite que estos sistemas sean muy eficientes como materiales adsorbentes. Sin embargo, la disminución del tamaño de partícula de un material adsorbente presenta como inconveniente la separación de este desde el medio de dispersión, una vez finalizada la etapa de adsorción, requiriendo de operaciones adicionales que pueden llegar a ser muy costosas.

Con el fin de superar esta dificultad se han utilizado nanopartículas con propiedades magnéticas, que facilitan su separación del medio de dispersión por medio de un campo magnético externo. Específicamente se han estudiado las nanopartículas de óxido de hierro como la hematita (α -Fe₂O₃), la maghemita (γ -Fe₂O₃) y la magnetita (Fe₃O₄). Siendo la magnetita la más utilizada en la elaboración de nanomateriales magnéticos dado que presenta los valores más altos en cuanto a magnetización [63]. Además, exhibe una alta estabilidad en medios acuosos, baja toxicidad, biocompatibilidad y como cualquier óxido en medio acuoso presenta una superficie hidroxilada, facilitando su modificación superficial o funcionalización.

Propiedades magnéticas de la magnetita

La magnetita, es un óxido mixto ferroso-férrico de fórmula general Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃), que se encuentra en forma abundante en la naturaleza como cristales cúbicos de color negro o como polvo negro rojizo, su síntesis es sencilla y de bajo costo.

Las propiedades magnéticas de la magnetita se deben a su estructura cristalina tipo espinela inversa, donde los iones oxígeno forman una estructura de empaquetamiento cúbico compacto, los iones Fe (II) se ubican en sitios octaédricos (Oh) y los iones Fe (III) se ubican tanto en sitios octaédricos (Oh) como tetraédricos (Td). En esta disposición estructural, se puede representar como [Fe⁺³](\uparrow)Td [Fe⁺³(\downarrow) Fe⁺²(\downarrow)]Oh O₄, donde los momento magnéticos atómicos del Fe(III)

están acoplados antiparalelos o antiferromagnéticamente, anulando su contribución al momento magnético resultante. En contraste, los átomos de Fe (II) no exhiben este efecto y se acoplan de forma paralela entre ellos y contribuyen fuertemente a la densidad de flujo magnético resultante del material [64]. Este comportamiento magnético en la magnetita macroscópica, a temperaturas menores a la de Curie ($T_c=860^\circ\text{K}$)[65], se define como **ferrimagnetismo**.

La magnetita macroscópica ferrimagnética está compuesta por múltiples dominios magnéticos, cada uno ellos se definen como una región donde los momentos magnéticos resultantes (magnetrones) se encuentran alienados en la misma dirección generando una magnetización uniforme. En ausencia de campos magnéticos externos los dominios magnéticos se encuentran orientados al azar, por lo que sus efectos se cancelan y no existe ninguna magnetización neta medible en el exterior del material. Los dominios están separados por bordes o paredes de dominio, conocidas como **paredes de Bloch**, en las cuales se produce la transición en la orientación de los dipolos magnéticos entre dominios [66].

Cuando se aplica un campo magnético externo sobre la magnetita desmagnetizada, las paredes de los dominios se mueven y aquellos dominios con una dirección más cercana al campo aplicado crecen a expensas de los otros dominios. Aquel movimiento de dominios se ve limitado por las imperfecciones presentes en el cristal y por lo tanto cuando una pared de dominio se intercepta con una imperfección cristalina, no puede seguir creciendo más allá y se fija esta. Sin embargo, si el campo magnético aplicado proporciona la energía suficiente para permitir que la pared del dominio se mueva más allá de la imperfección cristalina, se genera un proceso irreversible producto que las pares del dominio se fracturan y se desprenden generando dominios que pueden moverse libremente, este fenómeno se escucha como ruidos crepitantes y conoce como efecto Barkhausen[67].

Eventualmente, cuando el campo magnético aplicado es lo suficientemente alto, todas las paredes del dominio habrán sido eliminadas dejando un solo dominio con sus momentos dipolares magnético apuntando hacia la dirección del campo magnético aplicado, alcanzando una máxima densidad de momentos magnéticos, orientados paralelo al campo, por unidad de volumen lo que se conoce como **magnetización de saturación (M_s)**.

Si se elimina el campo magnético aplicado, los dominios intentaran volver a sus posiciones originales. Sin embargo, algunos dominios no podrán restaurar sus paredes más allá de los defectos del cristal y quedarán orientados sin volver a su estado original. Esto da como resultado la curva de histéresis, ya que quedará algo de magnetización en ausencia de campo magnético aplicado. Esta magnetización se llama **magnetización residual o remanente (M_r)**. Luego el

campo magnético opuesto requerido para reducir la magnetización del material a cero de forma inmediata se conoce como **campo coercitivo o coercitividad (H_c)**, tal como se presenta en la Figura (33).

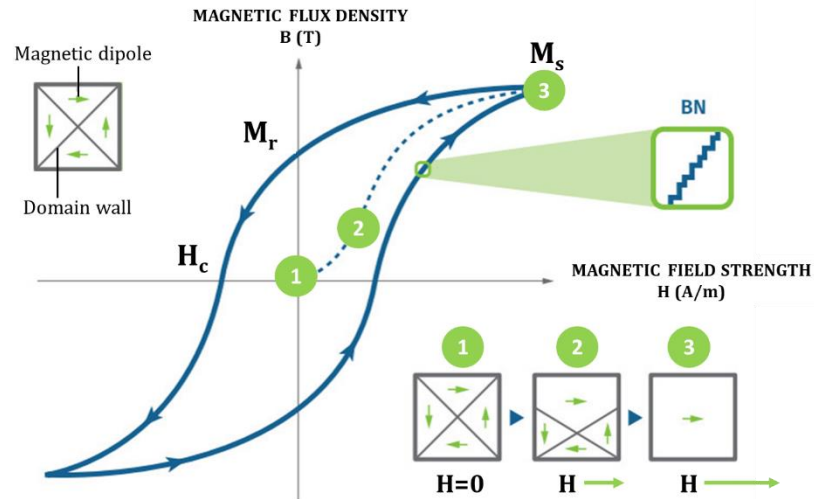


Figura 33. Curva de histéresis en materiales ferro-ferrimagnéticos.

Cuando los materiales ferro o ferrimagnéticos se encuentran disgregados en partículas de tamaños de unos pocos nanómetros, de tal forma que cada partícula contiene un único dominio magnético, la magnetización de las partículas puede cambiar de dirección al azar bajo la influencia de la temperatura, el tiempo involucrado en este cambio de dirección se llama tiempo de relajación de Neel (τ). En ausencia de un campo magnético externo, cuando el tiempo utilizado para medir la magnetización (τ_m) de las nanopartículas es mucho más largo que el tiempo de relajación de Neel, el valor promedio de la magnetización medida parecerá ser cero y se dice que están en el **estado superparamagnético** [68], en sentido contrario si $\tau_m \ll \tau$ están en **estado de bloqueo** (condición ferro-ferrimagnética). La fluctuación entre ambos estados también puede observarse al enfriar el material nanoparticulado. La temperatura a la que esto ocurre se llama temperatura de bloqueo (T_B) [68]. En la Figura (34) se presentan los estados de bloqueo y superparamagnético. Por lo tanto, para observar el estado superparamagnético en la magnetita se requiere nanopartículas con diámetros inferiores a 25 nm, ya que se describe que en estas condiciones cada partícula presenta un único dominio [69], temperaturas mayores a $T_B=40-56$ K ; $H=100$ Oe [70] y menores a la temperatura de Curie.

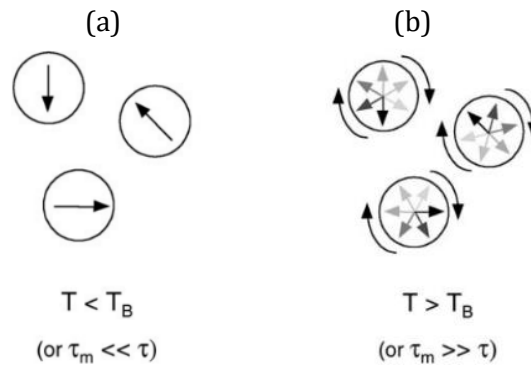


Figura 34. Estado de bloqueo (a) y estado superparamagnético (b).

Los materiales en estado superparamagnéticos se caracterizan porque al aplicar un campo magnético externo los dominios se mueven libremente, orientándose en la dirección del campo aplicado, tal como lo hacen los materiales paramagnéticos, pero alcanzando valores de magnetización de saturación típicos de materiales ferro o ferrimagnéticos [71]. Las curvas de magnetización (M-H) en el estado superparamagnético carecen de histéresis lo que significa que una vez que el campo magnético es retirado no se observa magnetización remanente ni coercitividad [72], tal como se presenta en la Figura (35). Esta es una de las características más importantes de estos materiales, ya que estos responden eficientemente al aplicar un imán externo, pero una vez retirado se pueden volver dispersar sin quedar imanados.

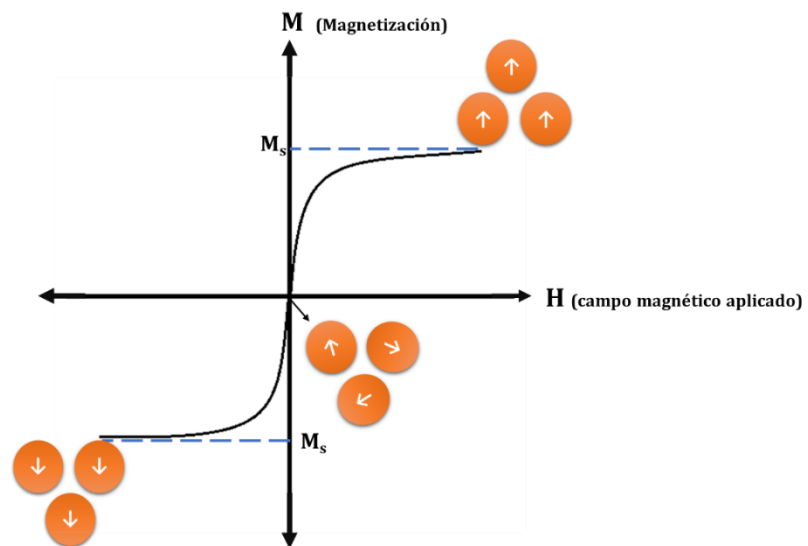


Figura 35. Curva M-H para materiales superparamagnéticos.

Funcionalización

Además del tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita superparamagnéticas (NPM), su superficie hidratada contiene grupos hidroxilo, que generan la posibilidad de modificar o recubrir su superficie con especies y/o moléculas mediante adsorción física o química, este proceso se conoce como funcionalización. Varios materiales de recubrimiento se utilizan para modificar la superficie de las NPM como, por ejemplo: Polímeros orgánicos, agentes tensoactivo orgánicos, metales, materiales inorgánicos, moléculas activas [73].

Las nanopartículas recubiertas o funcionalizadas tienen grandes ventajas sobre las nanopartículas sin recubrir, tales como: mayor dispersabilidad, menor agregación, biocompatibilidad, mejor conjugación con otras moléculas activas, mejor especificidad en la adsorción de especies, mayor estabilidad térmica y química [74].

En la mayoría de los casos, la funcionalización de las NPM se consigue mediante la adición de moléculas como ligando, en el proceso de síntesis de las NPM (*in-situ*), después de la síntesis (post-síntesis) o por la combinación de ambos. Comúnmente, la funcionalización *in-situ* permite lograr tamaños de NPM reducidos y distribuciones estrechas del tamaño de partículas, ya que el proceso de recubrimiento comienza tan pronto como se produce la nucleación de la magnetita, lo que impide un mayor crecimiento de las partículas. En cuanto, a la funcionalización post-síntesis, permite utilizar una gran cantidad de agentes ligando disponibles comercialmente [73].

La capacidad de funcionalización junto con el comportamiento superparamagnético de las NPM, han permitido su utilización en numerosas aplicaciones biomédicas, administración de medicamentos, tratamiento de hipertermia, separación magnética de células y la separación química asistida magnéticamente de iones metálicos, etc[75]. La separación química asistida magnéticamente (SQAM) de especies químicas, consiste en utilizar nanomateriales superparamagnéticos funcionalizados como adsorbentes, los cuales son recuperados en una etapa simple por medio de la aplicación de un campo magnético externo [76]. La SQAM de iones metálicos pesados y radionucleicos ha sido estudiada por varios investigadores[77,36], demostrando que ofrece mejoras significativas en los tiempos de adsorción, en la trayectoria disfuncional de los iones y en la capacidad de adsorción-extracción, en comparación con otros métodos convencionales[77]. Esta metodología aplicada a la recuperación de iones metálicos con valor económico requiere la incorporación una etapa adicional de desorción de los iones, generando el desarrollo de nueva rama en la hidrometalurgia conocida como nano-hidrometalurgia magnética (NHM) [27].

Si bien la adsorción de metales pesado y metales preciosos con NPM-funcionalizadas se han estudiado, la adsorción de elementos lantánidos mediante NPM de superficie modificada, con extractantes comúnmente utilizados en extracción por solventes (SX), ha sido casi inexplorada. En esta Tesis doctoral se propuso específicamente estudiar la adsorción de iones lantánidos livianos (La, Ce, Pr, Nd y Sm) desde soluciones acuosas diluidas, utilizando nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes organofosforados, de uso comercial, que presentan cierta afinidad por estos iones. Para lograr desarrollar una metodología con bases a los principios de NHM, se requiere que el material adsorbente a utilizar presente ciertas características como:

- (i) Un comportamiento superparamagnético con valores altos de saturación magnética.
- (ii) Que forme suspensiones coloidales estables, cuyas superficies sean afines a medios acuosos (mojables). Esta condición se logra con un adecuado proceso de funcionalización
- (iii) Una estabilidad química adecuada de tal forma que no se degrade en las condiciones de trabajo a utilizar.
- (iv) Permitir un ciclo sencillo de funcionamiento de adsorción y desorción de los iones lantánidos. Tal como se representa en la Figura (36).

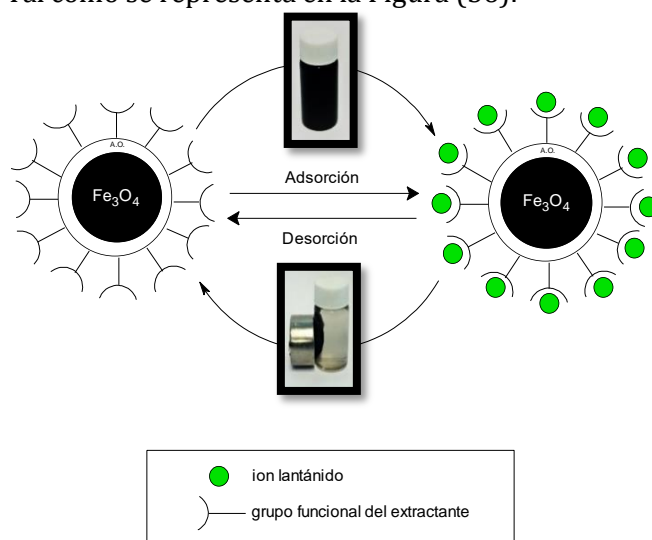


Figura 36. Representación esquemática de la adsorción de los iones lantánidos y la desorción, utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

En este Capítulo 4 se presenta los estudios de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con compuestos ácidos organofosforados y su aplicación como adsorbente para iones lantánidos livianos desde soluciones diluidas. En primer lugar, se planteó estudiar la síntesis de nanopartículas recubiertas con oleico (NPM-oleico), utilizando el método de

co-precipitación química de sales férricas y ferrosa, junto con la adición *in-situ* de ácido oleico. Luego post-síntesis de las NPM-oleico, se estudió la etapa de funcionalización con los extractantes ácidos organofosforados como el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272), el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditioposfínico (CYANEX 301) y el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), para finalmente obtener tres prototipos de materiales adsorbentes o NPM-funcionalizadas (NPM-F) : NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA. En segundo lugar, se presenta la caracterización física, química y magnética de las NPM-F utilizando técnicas de análisis, tales como, HR-TEM, EDS, VSM, FT-IR, TGA, mediciones de potencial zeta, y estudios de estabilidad química. En tercer lugar, se exhiben estudios para evaluar su aplicación en la adsorción individual de lantano(III), cerio(III), praseodimio(III), neodimio(III) y samario(III), desde soluciones acuosas diluida. Además, se presentan estudios de cinética y equilibrio de adsorción, incluyendo la aplicación de modelos para interpretar el proceso de adsorción involucrado. Por último, el capítulo concluye con estudios de adsorción-desorción y reutilización, para los tres materiales adsorbentes sintetizados.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Reactivos

a) Sales Férrica y Ferrosa

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK S.A de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 198,83 g/mol.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK S.A de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 162,2 g/mol.

b) Ácidos, bases, sales y solventes.

- NH_4OH MERCK S.A. de calidad p.a. al 25%, de peso molecular 17 g/mol y densidad 0,73 g/mL a 25°C.
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Winkler, de calidad p.a. de 99,5%, peso molecular de 137,99 g/mol y solubilidad en agua de 71 g/100 mL (0°C).
- NaNO_3 MERCK de calidad p.a., peso molecular de 84,99 g/mol y una solubilidad en agua de 874 g/L.
- $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ Sigma Aldrich, de calidad para síntesis de 98%, peso molecular de 116,48 g/mol y una solubilidad de 85 g/100 mL (20°C).

- $C_2H_2O_4$ (ácido oxálico) MERCK, de calidad para síntesis de 99%, peso molecular de 90,03 g/mol y una solubilidad en agua de 108 g/L.
- $C_3H_5ClO_2$ (ácido 2-cloropropiónico) MERCK, de calidad para síntesis al 95%, peso molecular de 108,53 g/mol y una densidad de 1,3 g/mL (20°C).
- $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (ácido cítrico monohidratado) MERCK, de calidad p.a. de 99,5%, peso molecular de 210,14 g/mol y una solubilidad en agua de 880 g/L.
- Metanol: Líquido incoloro que posee una fórmula molecular CH_4O y un peso molecular de 32,04 g/mol, una densidad de 0,79 g/mL y un punto de ebullición de 64,7°C. Reactivo de grado técnico provisto por SUDELAB S.A.

c) Gases Inertes

- N_2 gas de alta pureza suministrado por LINDE GAS CHILE S.A., de peso molecular 28 g/mol y densidad relativa de 0,967.

d) Reactivo para la modificación superficial in-situ

- Ácido Oleico: Reactivo de grado Ph Eur provisto por SIGMA-ALDRICH, cuya fórmula molecular es $C_{18}H_{34}O_2$. Es un líquido aceitoso de color amarillo pardo insoluble en agua, posee un peso molecular de 282 g/mol, una densidad de 0,89 g/mL a 25°C y un punto de ebullición entre 194-195°C. Su estructura química se presenta en la Figura (37).

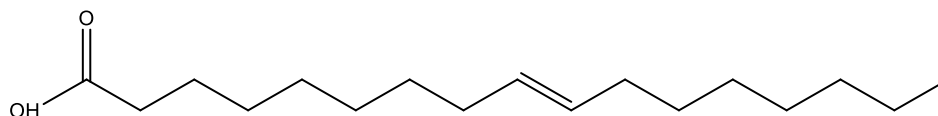


Figura 37. Estructura molecular del ácido oleico.

4.2.2. Equipos y materiales

- Para agitación requerida, en la síntesis de las nanopartículas funcionalizadas, en los experimentos de extracción-adsorción y en los experimentos de adsorción-desorción, se utilizaron agitadores mecánicos de la marca IKA Labortechnik modelo RW20 y de la marca SCILOGEX modelo OS40-S.

- Para realizar el burbujeo de N_2 en el proceso de síntesis se utilizó un sistema que involucra una jeringa unida con el balón contenedor del gas, a través de una manguera marca Masterflex tipo silicona.
- Para aumentar la temperatura en el proceso de síntesis se utilizó una placa calefactora de marca Bibby Sterilin, con rango de temperatura hasta $400^\circ C$.
- Para medir la temperatura en el proceso de síntesis de las nanopartículas se utilizó un termómetro de mercurio graduado hasta $160^\circ C$.
- Como paletas de agitación en la síntesis de las nanopartículas se utilizaron impulsores de hélice de dos aspas recubiertas con PTFE.
- Como paletas de agitación en los experimentos de extracción-adsorción y desorción se utilizaron impulsores de vidrio de cuatro aspas.
- Para realizar la decantación magnética de las nanopartículas en los procesos de síntesis y de extracción se utilizó un imán de neodimio circular de 13×5 mm, de campo magnético de 3200 gauss.
- Para la preparación de la emulsión correspondiente al proceso de saponificación del extractante se utilizó un agitador magnético de marca LABTECH.
- Para realizar el proceso de funcionalización de las nanopartículas se utilizó un baño ultrasonido de marca Power Sonic 405, con regulador de temperatura y potencia.
- Para la cuantificación de hierro se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER modelo Pinnacle 900 AA.
- Para determinar la potencial zeta de las suspensiones de nanopartículas en distintas condiciones experimentales se ocupó un equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments.
- Las curvas de magnetismo de las nanopartículas fueron determinadas mediante un magnetómetro de muestra vibrante con rango de campo de 5 Tesla.
- La estabilidad térmica de las nanopartículas se determinó con un analizador termogravimétrico NETZSCH, el cual está provisto con un termoanalizador TG209 F1 Iris.
- El tamaño de las nanopartículas fue determinado mediante un microscopio electrónico de transmisión, modelo Tecnai ST F20, 80-200 kV, marca FEI, 2005.
- Los espectros infrarrojos de la magnetita fueron obtenidos con un Espectrómetro FTIR marca Bruker modelo IFS 28.

- Para los experimentos de pH de equilibrio y extracción-adsorción de 12 horas se utilizaron los agitadores del tipo orbital provisto por un baño termostático, ambos de Polyscience cuyos modelos son SH-20L y 20L-M, respectivamente.

4.2.3. Procedimientos experimentales

4.2.3.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita

La síntesis de las nanopartículas de magnetita (NPM) se llevó a cabo mediante el método de co-precipitación de sales de hierro, utilizando el sistema indicado en la Figura (38), de acuerdo al siguiente procedimiento: En un vaso de precipitados de 600 mL se mezclaron 50 mL de una solución de Fe(III) 0,2 M con 50 mL de una solución de Fe(II) 0,1M, ambas inicialmente preparadas a pH 2 con agua destilada desgasificada. Posteriormente, se procedió a aumentar la temperatura de la mezcla hasta alcanzar los 80°C y luego se agregaron 10 mL de NH₄OH 25 % para alcanzar un valor de pH 9. En este punto se produce la formación inmediata de un precipitado negro correspondiente a las nanopartículas de magnetita, manteniéndose esta suspensión en agitación durante un período de 30 minutos adicionales. El proceso de síntesis fue llevado a cabo en atmósfera inerte de N₂ y provisto de agitación a 300 rpm con impulsor de hélice marina de PTFE de 2 aspas. Finalizada la síntesis, el precipitado resultante fue decantado magnéticamente y lavado 3 veces con porciones de 50 mL de agua destilada. Con el objeto de realizar las caracterizaciones respectivas, el producto resultante fue dividido en dos fracciones, la primera almacenada en suspensión y la segunda llevada a sequedad 40°C.

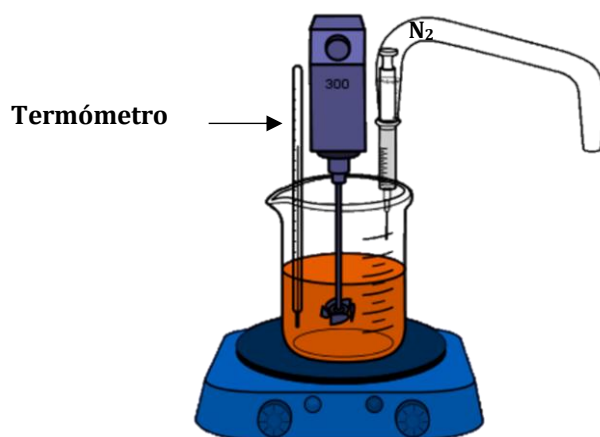


Figura 38. Sistema para la síntesis de las nanopartículas de magnetita.

4.2.3.2. Síntesis de magnetita estabilizadas con oleico *in-situ*

La síntesis de las nanopartículas estabilizadas con oleico (NPM-oleico) se llevó a cabo mediante el mismo método descrito en 4.2.3.1. pero se adicionó *in-situ* 0,65 mL (2 mmoles) de ácido oleico. Posteriormente, se procedió a aumentar la temperatura de la mezcla hasta alcanzar los 80°C y luego se agregaron 10 mL de NH₄OH 25 % para alcanzar un valor de pH 9. En este punto se produce la formación inmediata de un precipitado negro, correspondiente a las nanopartículas de magnetita. Luego de 30 min aproximadamente se observa que las NPM se separan levemente del medio acuoso, lo cual es un indicador del comportamiento hidrofóbico de las NPM-oleico. Finalizada la síntesis, el precipitado resultante fue decantado magnéticamente y lavado 3 veces con porciones de 80 mL de metanol, luego las nanopartículas se dejaron en suspensión con 100 mL de metanol para luego continuar con el proceso de funcionalización.

4.2.3.3. Funcionalización de NPM-oleico con los tres extractantes ácidos organofosforados.

4.2.3.3.1. Saponificación del extractante ácido organofosforado.

El extractante fue saponificado mediante el siguiente procedimiento: Se mezclaron 30 mL de metanol que contenía una cantidad determinada de mmoles del extractante con una cantidad estequiométrica de NaOH disuelto en 10 mL de agua destilada y se agitó por 12 horas en un agitador magnético.

4.2.3.3.2. Funcionalización de las NPM-oleico

La funcionalización con los extractantes ácidos organofosforados de las NPM-oleico, sintetizadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2.3.2., se llevó a cabo en un baño de ultrasonido termorregulado a 50°C. Las NPM-oleico en metanol, fueron dispersadas y agitadas mediante agitadores mecánicos con la finalidad de lograr una dispersión adecuada de las NPM-oleico. El extractante saponificado fue adicionado lentamente sobre la suspensión de las NPM-oleico. Luego se realizó un proceso de sonicación y agitación por aproximadamente 90 minutos hasta evaporar el metanol casi en su totalidad, en seguida se adicionó lentamente 90 mL de agua destilada a 50°C por el extremo del vaso precipitado. En este procedimiento se debe observar que las nanopartículas se dispersan en el medio acuoso (indicador del cambio de polaridad de las NPM-

funcionalizadas). Luego el proceso se extiende por 20 min más para eliminar el metanol residual. El producto final de la funcionalización son nanopartículas magnéticas con comportamiento hidrofílico debido a la adsorción del extractante polar a la superficie de la nanopartícula. Luego las NPM modificadas son lavadas con porciones de agua a pH 4 hasta que el agua de lavado se vuelve transparente. Las nanopartículas funcionalizadas se almacenan en agua destilada a pH 4 para ser posteriormente utilizadas en los experimentos de adsorción de los iones lantánidos.

4.2.3.3.3. Determinación del peso seco de los adsorbentes.

Para determinar el rendimiento de síntesis y tener una base de cálculo para todos los experimentos de adsorción, se obtuvo el peso seco del producto de nanopartículas funcionalizadas en condiciones de secado a 40°C por 24 horas.

4.2.3.4. Caracterización de las nanopartículas magnéticas sintetizadas

La caracterización de las nanopartículas se realizó por medio de las siguientes técnicas: VSM, HR-TEM, FT-IR, EDS, TGA, Zetasizer y resistencia química en medio ácido.

4.2.3.4.1. Análisis del comportamiento magnético mediante VSM.

Las propiedades magnéticas de las muestras de nanopartículas fueron obtenidas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mediante la obtención de las curvas de histéresis, expresadas en un gráfico de magnetización (M) en emu/g versus el campo magnético externo aplicado entre -10000 y 10000 Oe. Este equipo requiere de la utilización de muestra seca, unos 100 mg aprox., dado que expresa el resultado en función de la masa considerada. El análisis fue realizado por el Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile.

4.2.3.4.2. Determinación de tamaño y morfología mediante microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM)

Para las imágenes de se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM), que permite observar características nanoestructurales hasta 0,23 nm. Las muestras de HR-TEM fueron preparadas por dispersión en baño ultrasónico y posterior deposición de una gota

sobre una rejilla de cobre. El análisis fue realizado por el Departamento de Ciencias de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

4.2.3.4.3. Análisis de enlaces mediante de EDS

Es un análisis espectroscópico de la energía que percibe un detector, en el rango de los rayos X, que proceden de cada uno de los puntos de la superficie donde impacta un haz de electrones. Como esta energía rayos X emitidos es característica de cada elemento se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de los átomos constituyentes de la sección de muestra analizada. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

4.2.3.4.4. Análisis de grupos funcionales por medio de FT-IR

Los espectros infrarrojos fueron determinados mediante un espectrofotómetro FTIR en el rango entre $500(\text{cm}^{-1})$ y $4000(\text{cm}^{-1})$. Las muestras se almacenaron en estado sólido y fueron depositadas en una placa de muestreo de ZnSe. Los espectros fueron monitoreados a través del software Interspec/Essential FTIR.

4.2.3.4.5. Análisis de estabilidad térmica (TGA)

El análisis termogravimétrico, que determina la pérdida de masa de las muestras de nanopartículas en función de la temperatura, se realizó en un equipo de análisis térmico. Las condiciones operacionales del instrumento y de las muestras fueron las siguientes: atmósfera inerte de N_2 , velocidad de barrido de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, el rango de temperaturas aplicado estuvo entre $25\text{-}800^\circ\text{C}$ y nanopartículas analizadas fueron secadas previamente a 40°C .

4.2.3.4.6. Determinación del Punto de Carga Cero

Para determinar el punto de carga cero en este estudio se utilizó la técnica de Mular-Robert, conocida como técnica de inmersión o de equilibrio en *batch*. Para la técnica se agregó una cantidad de 0,1 g de cada nanopartícula funcionalizadas a matraces erlenmeyer, las muestras fueron agitadas con 50 mL de agua destilada a distintos pH iniciales desde 0 a 6 por 24 horas a 160 rpm. Los diferentes pH fueron obtenidos adicionando volúmenes pequeños de NaOH 0,1M y HNO_3

0,1 M. Una vez logrado el equilibrio ácido-base, se midió el pH final y la diferencia entre el pH final e inicial indica la cantidad de H⁺ o OH⁻, adsorbidos por las nanopartículas.

4.2.3.4.7. Estimación del punto isoeléctrico y estabilidad coloidal por medio del potencial Zeta

El análisis de la carga superficial de las nanopartículas funcionalizadas se realizó en un equipo Zetasizer. Las muestras fueron sintetizadas y dispersadas en agua destilada, bajo diferentes, pH entre 2 y 7, dosis de nanopartículas y fuerza iónica. El pH fue ajustado con soluciones diluidas de HNO₃ 0,1M y NaOH 0,1M, las dosis de nanopartículas se establecieron utilizando un volumen constante de la fase acuosa variando la masa de las nanopartículas, la fuerza iónica fue modificada con diferentes concentraciones de NaNO₃. En general todas las suspensiones fueron preparadas en matraces Erlenmeyer y agitadas en un agitador orbital, por 24 horas a 160 rpm. Finalmente, fueron dispersadas mediante ultrasonido antes de las determinaciones de potencial zeta. En esta determinación se combinan dos técnicas: Electroforesis y Velocimetría Laser Doppler (LDV), denominada en algunos casos Electroforesis Laser Doppler (LDE). Este método mide la velocidad del movimiento de una partícula en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico sobre la muestra. Una vez que se conoce la velocidad de la partícula, el campo eléctrico, así como la viscosidad y la constante dieléctrica del medio es posible la determinación del potencial zeta.

4.2.3.4.8. Estabilidad química en función del pH

Para este procedimiento se contactó una masa de 100 mg nanopartículas funcionalizadas con los diferentes extractantes, con un volumen de 50 mL de solución acuosa con pH entre 0 a 4, manteniendo cada suspensión con agitación a 25°C, por 24 h y a 160 rpm. Luego la solución acuosa resultante fue separada y almacenada, para determinar la cantidad de hierro proveniente de la disolución de la magnetita.

La cuantificación del hierro se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, a una longitud de onda 248,43 nm y con condiciones de flujo de acetileno 7,5 (L/min) y de aire 6 (L/min).

4.2.3.5. Experimentos de adsorción con NPM funcionalizadas

Todos los experimentos de adsorción fueron realizados en *batch*, mediante el siguiente procedimiento: En un vaso de precipitados de 250 mL se colocó una cantidad determinada de masa húmeda de nanopartícula de magnetita funcionalizadas con un extractante específico, según la

dosis requerida. Luego las nanopartículas fueron contactadas con un volumen de solución de alimentación monometálica con una concentración inicial, pH y fuerza iónica establecida. La suspensión se agitó a 600 rpm, con un agitador mecánico dispuesto con un impulsor de paleta de vidrio de cuatro aspas, para lograr una completa dispersión, durante un período de tiempo definido. Al término de este proceso las nanopartículas cargadas fueron separadas por decantación magnética con un imán de neodimio. Luego el sobrenadante se filtró en un embudo analítico con un papel filtro plegado múltiple y el líquido resultante se almacenó en un recipiente plástico. Finalmente, la determinación cuantitativa de los iones lantánidos se realizó mediante espectrofotometría UV visible con el método del Arsenazo (III).

En la Figura (39) se muestra el proceso de adsorción (a) y de decantación magnética de las nanopartículas junto con el proceso de recuperación de la fase líquida agotada (b).

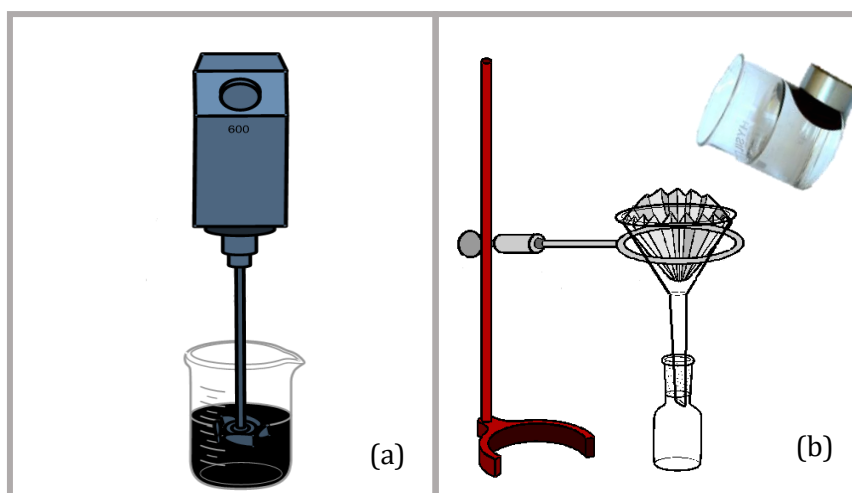


Figura 39. (a) Sistema adsorción de los iones con las NPM y (b) separación de las nanopartículas cargadas mediante decantación magnética.

4.2.3.5.1. Cinética de adsorción

Para realizar los experimentos cinéticos de adsorción de cada ion lantánido con los tres materiales adsorbentes, se utilizaron soluciones alimentación monometálicas de cada ion con una concentración inicial de 0,4 mM ajustadas a pH 4. En cada ensayo se contactaron 250 mg de NPM con 100 mL de alimentación. Las suspensiones logradas se mantuvieron en agitación constante durante un tiempo de contacto variable entre 1 y 60 min. Finalizado el tiempo de contacto se determinó la cantidad de ion lantánido presente en la fase líquida resultante mediante la técnica de espectrofotometría UV visible del Arsenazo III.

4.2.3.5.2. Equilibrio de adsorción

Para los experimentos de equilibrio de adsorción se utilizó el mismo procedimiento descrito en la sección 4.2.3.5. En cada ensayo se mantuvo constante la masa de nanopartículas funcionalizadas en 250 mg, el volumen de la solución de alimentación en 100 mL, el pH inicial en 4 y el tiempo de contacto en 30 min. Mientras que, la concentración inicial en la alimentación se varió entre 0,1 mM hasta 1,2 mM. Una vez alcanzado el tiempo de contacto para lograr el equilibrio se separó la solución resultante y se determinó la concentración de iones lantánidos.

4.2.3.6. Experimentos de adsorción-desorción y reutilización

Con el propósito de estudiar la eventual reutilización del material adsorbente en nuevos ciclos adsorción-desorción, se desarrolló una serie de experimentos en *batch* de adsorción de los cinco iones lantánidos (III). En primer lugar, cada ion fue adsorbido con las tres nanopartículas funcionalizadas y luego fueron desorbidos con una solución apropiada (solución de desorción). Finalmente, el adsorbente libre de metal es lavado sucesivamente, con agua destilada y con agua destilada ajustada a pH 4, para ser utilizado en un nuevo ciclo.

En las pruebas de adsorción en cada ciclo se utilizó el mismo material adsorbente (250 mg) con un volumen inicial de 100 mL de solución del metal con una concentración de 0,4 mM. La suspensión fue agitada a 600 rpm mediante agitación mecánica por un período de 30 min. Luego de este período, el sólido fue separado de la solución mediante el uso del imán de neodimio y la solución resultante se filtró y almacenó para la determinación de la concentración de los iones sin adsorber. En los experimentos de desorción del metal desde las NPM cargadas, se contactó el adsorbente con 50 mL de la solución de desorción. La suspensión fue agitada a 400 rpm mediante un agitador mecánico por un período de 15 min. Una vez finalizado este tiempo, el sólido fue separado de la fase acuosa empleando el imán de neodimio. Finalmente, el contenido de iones lantánidos en ambas fases líquidas resultantes del proceso de adsorción y desorción fueron analizadas mediante espectrofotometría UV- visible. En la Figura (40) se muestra el esquema del proceso realizado para los estudios de reutilización. Donde la línea de color negro representa el ciclo “n” de reutilización que experimentan las nanopartículas funcionalizadas.

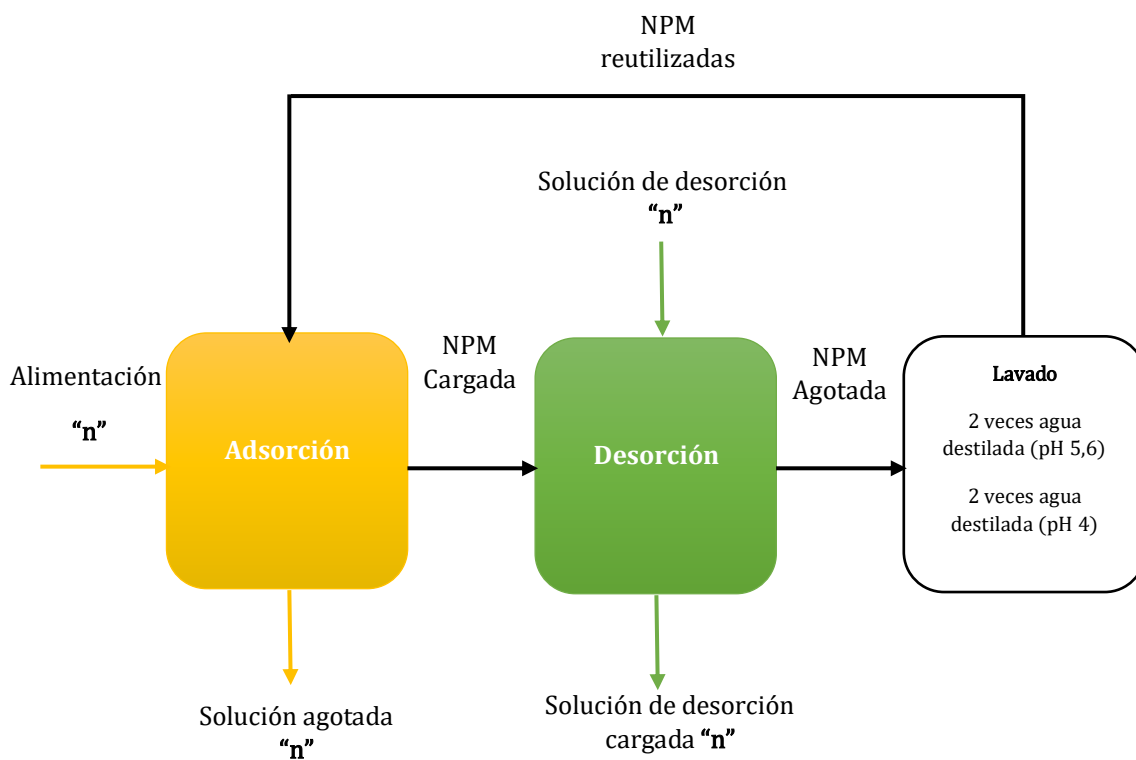


Figura 40. Esquema del ciclo de reutilización de las NPM funcionalizadas.

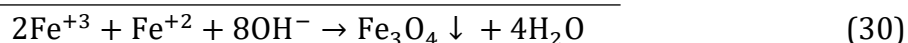
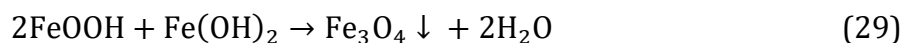
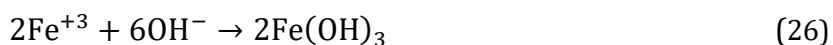
4.3. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo 4, los resultados y discusión se dividen seis secciones principales: Las secciones 4.3.1, 4.3.2., 4.3.3. contienen el estudio de la síntesis de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas recubiertas con ácido oleico y su funcionalización con los extractantes ácidos organofosforados como el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272), el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (CYANEX 301) y el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA). La sección 4.3.4. contiene la evaluación de las características físicas, químicas y magnéticas, de las NPM funcionalizadas mediante técnicas de análisis como HR-TEM, EDS, VSM, FT-IR, TGA, mediciones de potencial zeta, y estudios de estabilidad química. En la sección 4.3.5. se presentan, los estudios de adsorción de iones lantánidos con las NPM sintetizadas en función del pH, fuerza iónica y dosis de adsorbente. Adicionalmente, en esta sección se incluyen estudios de cinética y equilibrio de adsorción, con la aplicación de los modelos adecuados. Finalmente, en la sección 4.3.6. se exponen los resultados de los estudios de desorción de los iones lantánidos desde NPM cargada de estos iones y de reutilización del material adsorbente en varios ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

4.3.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita

Existen varios métodos para la síntesis de NPM, que se pueden clasificar en tres: los métodos físicos, químicos y biológicos. La ruta química es el método más citado para producir nanopartículas de Fe_3O_4 y dentro de esta se encuentra la co-precipitación química, que presenta ventajas con respecto a otros métodos como, por ejemplo: la obtención de nanopartículas con buena homogeneidad, de tendencia esférica y tamaños menores a 25 nm [78]. Además, es una vía de síntesis que genera bajos costos, alta pureza de los productos y no requiere de solventes orgánicos ni de temperaturas muy elevadas, así mismo es una vía de síntesis rápida, que se puede realizar a mayor escala y con altos rendimientos [79].

En esta tesis se utilizó específicamente el método de co-precipitación química de Massart, dado que permite obtener partículas con tamaños menores a 20nm [80]. El método consiste en mezclar estequiométricamente sales ferrosas y férricas en medio acuoso en una razón 1:2, en presencia de atmósfera de N_2 para evitar la oxidación del Fe^{+2} y así obtener el máximo rendimiento. Luego se adiciona rápidamente la base, que en este trabajo fue NH_4OH al 25%, una cantidad adecuada para conseguir un pH sobre 8. La reacción es rápida, observando que la solución inicial de color anaranjado cambia instantáneamente a un precipitado negro característico de la magnetita coloidal. El posible mecanismo de reacción química que se lleva a cabo para la formación de la magnetita Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), involucra productos intermedios como el hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), la ferrihidrita (FeOOH) y el hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) que se forman a distintos pH. El mecanismo se presenta en las Ecuaciones (26-29), y la reacción global en la Ecuación (30) [81].



En estudios anteriores se determinó que al adicionar un volumen de 10 mL de NH_4OH al 25 % se logra un pH 9 que es óptimo para la precipitación de las NPM [82]. Además, la adición rápida de la base ayuda a evitar que la ferrihidrita (FeOOH), que comienza a formarse a $\text{pH} > 3$, se transforme en goetita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), dado que esta tiene una cinética de formación más lenta. Recientes estudios han reportado que entre pH 2-5 y pH 10-14 se favorece la transformación de ferrihidrita a goetita [83]. Por esta razón se debe aumentar el pH rápidamente para formar en primera instancia

la ferrihidrita y luego a $\text{pH} > 7$ el hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Ambas especies deben reaccionar rápidamente a para formar magnetita [84]. Algunos estudios han revelado que una pequeña cantidad de Fe^{+2} , juega un rol importante para inducir la cristalización de todo el hierro a la forma espinal invertida de la magnetita [85].

Otro posible subproducto que puede influir en la pureza de la fase magnetita es la maghemita ($\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$), que se obtiene producto de su oxidación debido a la presencia de oxígeno en el proceso de síntesis, específicamente en el proceso de formación de las nanopartículas [86]. Razón por la cual es importante realizar la síntesis en atmósfera de N_2 y desgasificar el agua destilada utilizada para las soluciones férrica-ferrosas. En general, con este método síntesis se obtuvieron rendimientos muy elevados, cercanos al 100 %. Además, dadas las favorables condiciones de esta síntesis algunos investigadores han obtenido como productos nanopartículas de magnetita con pureza superior al 99 % [84, 87].

4.3.2. Síntesis nanopartículas magnéticas recubiertas con ácido oleico

El ácido oleico ha sido ampliamente utilizado para recubrir NPM, dado que forma preferentemente una monocapa protectora densa que permite la generación de nanopartículas con una alta uniformidad y monodispersidad. Datos bibliográficos señalan que el recubrimiento con ácido oleico produce un aumento en un rango de 1-5 nm en el tamaño de las nanopartículas y una disminución muy leve en su magnetismo [88]. Además, indican que este recubrimiento genera una mayor estabilidad ya que los ferrofluidos necesitan como mínimo un espaciado entre los dominios magnéticos entre 2-3 nm, cuando un campo magnético es aplicado [89].

Debido a que esta capa de oleato provoca efectos positivos, en términos de una apropiada dispersión de las nanopartículas de magnetita en fase líquida, a este proceso de recubrimiento se le denomina estabilización de la magnetita.

La síntesis de las NPM-oleico en esta tesis se realizó mediante el método de co-precipitación determinándose que la adición del ácido oleico debe realizarse *in-situ* al inicio junto con la mezcla de las dos soluciones de sales férrica-ferrosa. Luego se adiciona la base en forma rápida para producir una población muy grande de núcleos de magnetita y así lograr que en el proceso de crecimiento se obtengan nanopartículas uniformes y muy cercanas a la monodispersidad. Estudios anteriores se determinó una cantidad óptima de ácido oleico de 0,65 mL, dado que con esta se obtuvieron eficientes grados de recubrimiento y una distribución unimodal de tamaños de partícula pequeños [82].

También en estudios previos se determinó que, durante el transcurso de la reacción de síntesis de las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico, se produce una disminución gradual del pH, probablemente por la misma reacción de co-precipitación de la magnetita que consume iones hidroxilo y por la evaporación del exceso del amoníaco. Cuando se alcanzaba un valor de pH cercano a 5,5 se observa el colapso o precipitación masiva e instantánea de las NPM-oleico, esto sucede aproximadamente a los 20 min de reacción. Como producto final de la síntesis se obtienen partículas que presentan un carácter hidrofóbico, debido a las cadenas hidrocarbonadas del ácido oleico, presentando una nula mojabilidad o dispersión en agua, pero una buena dispersión en solvente orgánicos como metanol, etanol, hexano, etc.

Un antecedente importante, que permite contribuir a la comprensión del proceso de recubrimiento, es el pK_a aparente del ácido oleico, el cual ha sido determinado mediante titulación potenciométrica en un valor aproximado de 4,4 [82]. Tomando este valor como referencia, se puede inferir que el ácido oleico se encuentra, principalmente, en su forma oleato a valores de pH por sobre 4,4.

Mecanismo de recubrimiento de las NPM con ácido oleico

En bibliografía se ha reportado que las nanopartículas de magnetita presentan un comportamiento anfótero, que modifica la carga superficial según el pH de medio acuoso de dispersión, siendo positiva desde valores de pH bajos, donde prima la forma $Fe-OH_2^+$, hasta neutra en el punto de carga cero y negativa para valores superiores, donde la superficie se encuentra predominantemente como $Fe-O^-$, tal como se representa en la Figura (41). Este punto de carga cero se presenta a un valor de pH cercano a 7 [90].

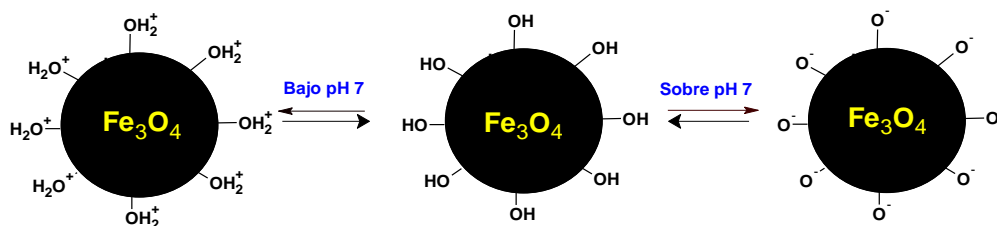


Figura 41. Variación de la carga superficial de la magnetita en función del pH.

Por lo tanto, a pH 5,5 la carga superficial de la magnetita es positiva y la carga del oleato negativa, lo que sugiere una atracción electroestática entre la superficie de la magnetita y el oleato, que favorece al proceso de quimisorción del oleato. Algunos investigadores proponen un mecanismo de formación de las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico tal como se presenta en la Figura (42).

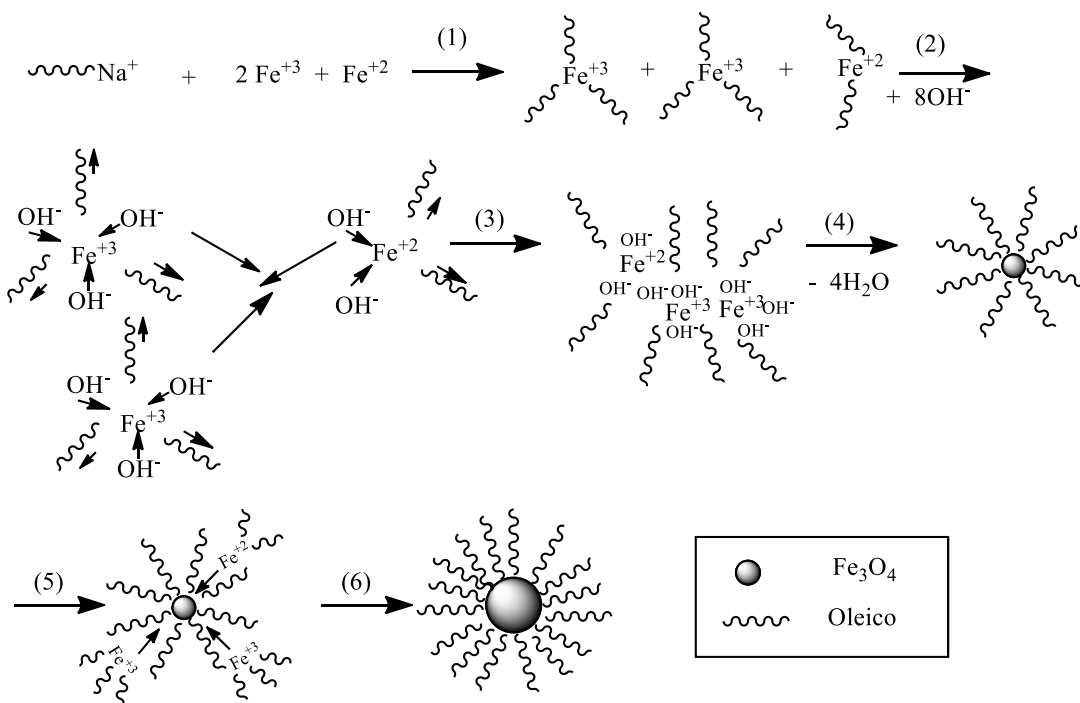
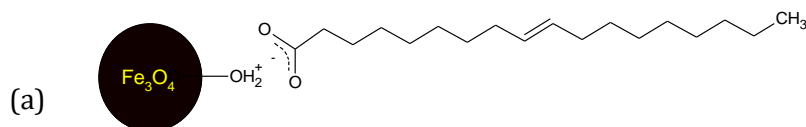


Figura 42. Esquema de formación de las nanopartículas estabilizadas con oleico.

En el esquema se observan que existe competencia dinámica entre la ruptura del enlace $\text{COO}\cdots\text{Fe}^{+3}$ (o Fe^{+2}) y la formación del enlace $\text{HO}\cdots\text{Fe}^{+3}$ (o Fe^{+2}) (etapa (2)), favoreciéndose la formación de los hidróxidos ferrosos y férricos a pH altos. A su vez, estos complejos se agregan gradualmente por las interacciones atractivas entre ambos (etapa (3)). Finalmente, producto de la deshidratación de este agregado se forma el cristal de Fe_3O_4 (etapa (4)), rodeado por las moléculas de oleico. Este cristal actúa como un núcleo para el crecimiento de la magnetita (etapa (5)), cuando los iones férrico y ferroso se agotan el crecimiento se detiene y se obtienen nanopartículas de magnetita cubiertas con oleico (etapa (6)) [91].

Existen tres tipos de interacciones entre el carboxilato del oleico y la superficie de la nanopartícula. Considerando que cuando la superficie de la magnetita está cargada positivamente ($\text{pH} < 7$) el grupo $-\text{OH}_2^+$ se transforma en un buen grupo saliente y el grupo carboxilato del oleato en un buen nucleófilo. Es probable que en primera instancia esta interacción sea de tipo electroestática Figura (43.a) para luego dar lugar a un mecanismo similar a una $\text{S}_{\text{N}}2$, generando como productos la quimiadsorción del oleato sobre la superficie de la NPM y la liberación de H_2O [92]. Este enlace de oleato con la magnetita puede ser monodentado Figura (43.b) o bidentado Figura (43.c) [93].



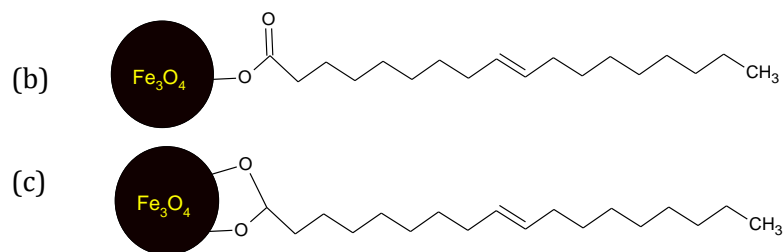


Figura 43. Tipos de enlace entre el carboxilato del ácido oleico y la superficie de las NPM.

El tipo de unión se puede comprobar con un análisis de los espectros IR que se presentaran en la sección 4.3.4.3 análisis FT-IR. Ya que las frecuencias de las bandas IR del carboxilato son altamente sensibles a la estructura del grupo.

Los sistemas nanoparticulados en suspensión acuosa, particularmente uno conformado por nanopartículas de magnetita, presenta dificultades de estabilidad como conjunto debido a que tienen una elevada razón área-volumen y el sistema es inestable debido a la alta energía superficial. Por esto tienden a formar agregados o aglomeraciones por medio de fuerzas atractivas, tipo dipolo-dipolo magnético y de tipo Van der Waals, con el objeto de disminuir la energía superficial^[80].

Para evitar la aglomeración de las nanopartículas se requiere que las fuerzas repulsivas superen a las atractivas, lo que se puede lograr por medio de un proceso de estabilización electroestática o estérica mediante la modificación superficial de las nanopartículas^[94].

En esta Tesis las NPM recubiertas con ácido oleico formarían una estructura de tipo *core-shell* por medio de enlaces químicos entre la superficie de las nanopartículas y las moléculas orgánicas, disminuyendo las posibilidades de agregación por medio de estabilización estérica. De este modo, se lograría generar un sistema disperso más estable (sin aglomeraciones) debido al efecto de las fuerzas de repulsión estérica que apantallarían aquellas interacciones atractivas que son predominantes entre las nanopartículas magnetita sin recubrir. Además, este recubrimiento permitiría adecuar la superficie del material adsorbente para su posterior funcionalización junto con prevenir la oxidación del núcleo de Fe_3O_4 resguardando su potencial magnético.

4.3.3. Funcionalización de NPM-oleico con los extractantes organofosforados

En el proceso de funcionalización se utilizaron extractantes ácidos organofosforados utilizados con éxito en trabajos anteriores en extracción por solventes de lantánidos livianos ^[45]. La funcionalización presenta dos objetivos principales, convertir la superficie de las NPM-oleico de

naturaleza hidrofóbica a una hidrofílica y disponer grupos funcionales específicos que presenten una afinidad química por los iones lantánidos en solución acuosa.

Para la funcionalización se utilizó la base de un método descrito por Baohui Zhu y Nan Ma [37], que consiste principalmente en la fisisorción de las moléculas del extractante por medio de interacciones lipofílicas entre las cadenas hidrocarbonadas del oleato y del extractante. Estas interacciones de tipo Van der Waals se ven favorecidas por un factor entrópico, otorgado por los grados de libertad de las cadenas hidrocarbonadas (C-H) y la liberación de moléculas de agua que solvatan las cadenas (C-H) en forma estructurada [95]. En la Figura (44) se presenta el esquema general del proceso de funcionalización.

Para señalar las nanopartículas funcionalizadas obtenidas se adoptaron las siguientes siglas, como NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA, para referirse a las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, respectivamente. Más adelante en la sección 4.3.4. se describe en detalle la caracterización física y química de estas nanopartículas funcionalizadas.

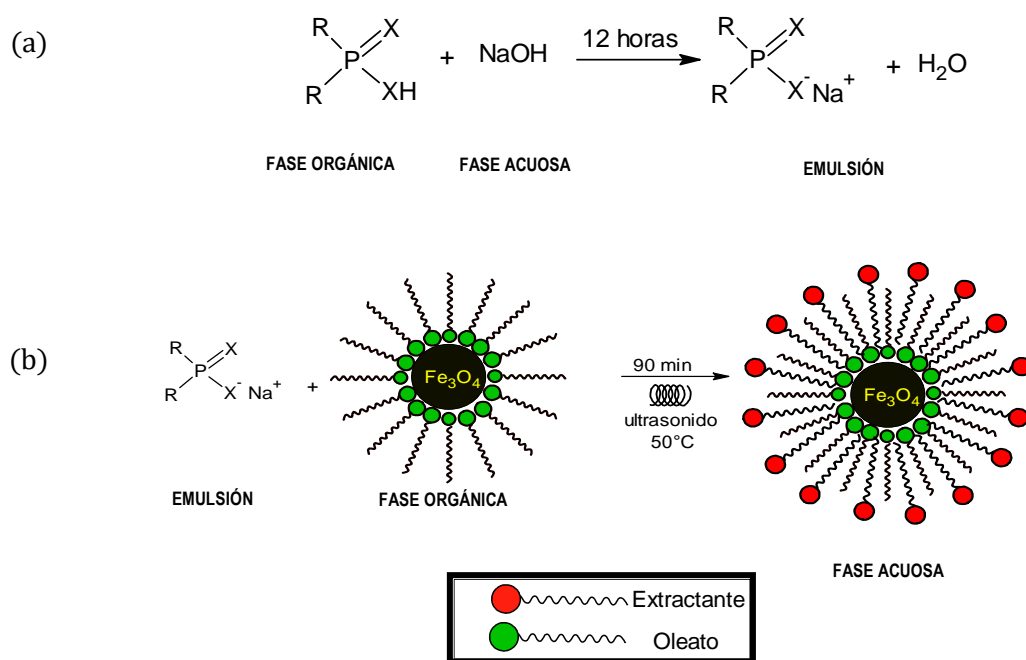


Figura 44. Esquema del proceso de funcionalización de NPM-oleico con extractantes organofosforados. (a) Saponificación del extractante, (b) Funcionalización con el extractante saponificado.

Para que las nanopartículas funcionalizadas puedan ser utilizadas eficientemente como material adsorbente de iones lantánidos deben presentar una alta afinidad con medios acuosos lo que se logra con una adecuada funcionalización.

Con el fin de optimizar la funcionalización, primero se estudió el proceso con diferentes solventes orgánicos que cumplieran con los siguientes requerimientos: dispersar adecuadamente las NPM-oleico y las NPM funcionalizadas, permitir la solubilización del extractante organofosforado y poseer un punto de ebullición menor a 100 °C con la finalidad de evaporarlo en una etapa final. En segundo lugar, se optimizó la cantidad de extractante adicionada en el proceso con el fin de asegurar una adecuada dispersión en agua y adsorción de los iones.

4.3.3.1. Estudio de solventes como medio de dispersión.

Se tomaron cinco lotes de magnetita y se funcionalizaron con el extractante CYANEX 272 utilizando varios solventes orgánicos, con polaridades intermedias entre el hexano y el agua, con el fin de encontrar el medio de dispersión más adecuado que permita la distribución homogénea de las partículas en el medio líquido. Para este estudio se consideraron parámetros como la constante dieléctrica, el punto de ebullición y solubilidad en agua y dos variables de respuesta: el rendimiento de síntesis y el tiempo de evaporación del solvente (tiempo de funcionalización). Los solventes considerados fueron: benceno, diclorometano, acetonitrilo, metanol y hexano.

Los parámetros de estudio de los solventes utilizados ordenados en una escala creciente de constante dieléctrica, considerando una permitividad relativa del agua de 78,5, rendimientos de síntesis y tiempos de evaporación del solvente, se presentan en la Tabla (20).

Tabla 20. Propiedades físicas de los solventes y resultados de funcionalización.

Solvente	Constante Dieléctrica*	Punto eb. (°C) *	Solubilidad en agua*	Rendimiento de síntesis	Tiempo aprox. de funcionalización
Hexano	2,0	68,0	insoluble	Bajo	60 min
Benceno	2,3	80,1	levemente	Medio	180 min
Diclorometano	9,1	39,6	levemente	Bajo	35 min
Metanol	33,0	64,7	Muy soluble	Alto	90 min
Acetonitrilo	38,0	82,0	Muy soluble	Alto	100 min

* *Hanbook of Chemistry and Physics, 49th Edition

Del estudio completo de modificación superficial de NPM-oleico, en distintos solventes, se infiere que la funcionalización en hexano, benceno y diclorometano no permite la fijación-adsorción del extractante CYANEX 272, ya que dadas sus características estos solventes interactúan fuertemente con las cadenas hidrocarbonadas del extractante, impidiendo la correcta adsorción a la superficie de las NPM-oleico. Además, se observa que al final del proceso de evaporación del solvente, las NPM funcionalizadas presentan un aspecto oleoso y viscoso, aglomerándose con la adición de agua.

Los resultados presentados en la Tabla (20) indican que los mayores rendimientos de síntesis se obtuvieron con metanol y acetonitrilo, ambos solventes con altas constantes dieléctricas y afinidad con el agua. Sin embargo, se seleccionó al metanol como medio de dispersión, dado que posee un punto de ebullición menor facilitando la evaporación del solvente lo que disminuye los tiempos de funcionalización.

4.3.3.2. Estudio de la cantidad óptima de extractante requerida

Este estudio se realizó para determinar la cantidad óptima de extractante organofosforado para ser adicionado en la etapa de funcionalización de tal forma que las NPM-oleico no se aglomeren, asegurando que, como sistema disperso presenten adecuadas propiedades físicas y químicas, con la funcionalidad química superficial requerida.

Con este fin, se varió la cantidad de extractante adicionado entre 0,3 y 0,8 mmoles de acuerdo con la metodología de funcionalización descrita en la sección 4.2.3.3. El estudio consistió en evaluar la capacidad de dispersión en agua de las nanopartículas funcionalizadas, así como también la eficiencia de adsorción.

Con el objeto de realizar experimentos exploratorios de la cantidad más adecuada de mmoles de extractante se consideró en este estudio sólo el extractante CYANEX 272, a modo de ensayo de prueba, dado a sus promisorios resultados en trabajos anteriores.

Los ensayos de adsorción se realizaron contactando 1 g aprox. de NPM-C272 con 100 mL de una solución de lantano de concentración 139 ppm durante 1 hora. Los resultados de la estabilidad observada en fase acuosa, de capacidad de carga y porcentaje de adsorción promedio, de las NPM-C272, se presentan en la Tabla (21).

Tabla 21. Estudios de dispersión y eficiencias de adsorción con diferentes cantidades de extractante.

Extractante (mmoles)	Estabilidad en fase acuosa	q (mg _{La} /g NPM)	Adsorción %
0,3	Aglomeración	-	-
0,4	Buena dispersión	1,85	14,7
0,5	Buena dispersión	2,90	20,9
0,6	Buena dispersión	5,71	45,2
0,7	Aglomeración	-	-
0,8	Aglomeración	-	-

Como se observa en la Tabla (21), cuando se utilizaron 0,3, 0,7 y 0,8 mmoles de extractante, el sistema disperso de nanopartículas experimenta un colapso global (aglomeración total), impidiendo la realización de las pruebas de adsorción respectivas, por lo tanto no lográndose el objetivo.

No obstante, cuando la cantidad de extractante utilizada estuvo entre 0,4 mmoles y 0,6 mmoles se obtuvo un sistema disperso estable. Esto sugiere que a cantidades menores de 0,4 mmoles, el extractante no es suficiente para cambiar la naturaleza hidrofóbica de las NPM-oleico, por lo que al contacto con el agua se aglomeran. Por otro lado, a cantidades mayores a 0,6, es posible que el extractante se adsorba formando una especie dimérica, resultando una adsorción en bicapas que transforma la superficie nuevamente en hidrofóbica.

Adicionalmente, en la Tabla (21) se observa que cuando se funcionaliza con 0,6 mmoles de extractante se logra la mayor capacidad de carga con un valor de 5,71 mg La/g NPM-C272. En base a este resultado se seleccionó esta cantidad como un valor fijo para todas las funcionalizaciones con todos extractantes y en todas las condiciones de trabajo.

El resultado de esta etapa de funcionalización, una vez que las nanopartículas han sido separadas por decantación magnética, es un material adsorbente húmedo. Debido a esto se procedió a determinar el peso seco como una forma para poder estandarizar los resultados en función del peso seco de las nanopartículas funcionalizadas. Los resultados indicaron que los materiales adsorbentes húmedos presentan porcentajes de peso seco de 35 %, 39 % y 37 % para NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA, respectivamente.

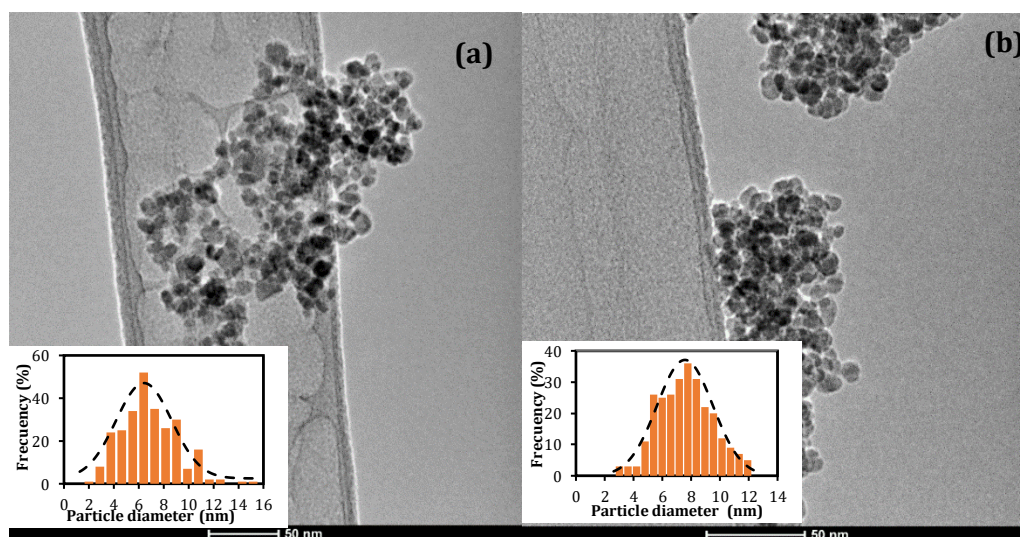
4.3.4. Caracterización de las nanopartículas magnéticas

En esta etapa se utilizaron variadas técnicas de caracterización con la finalidad de establecer las características físicas, químicas y magnéticas de las nanopartículas magnéticas sintetizadas. Se utilizó microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) para el análisis de tamaño y morfología. Para la determinación de grupos funcionales y composición elemental de las partículas, se utilizó espectroscopia infrarroja (FT-IR) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS), respectivamente. Así mismo, con el fin de evaluar el contenido de material orgánico se obtuvieron curvas termogravimétricas mediante análisis termo gravimétrico (TGA). Por otro lado, las propiedades magnéticas fueron evaluadas por magnetometría de muestra vibrante (VSM), obteniendo de curvas de magnetización frente a un campo magnético variable (M-H). Además, se realizaron determinaciones del punto de carga cero (PCC), punto isoeléctrico (PIE) y carga superficial, por medio de las técnicas de potencial zeta y de inmersión. También se estudió la degradación química del material adsorbente frente a soluciones a diferente pH ácidos.

4.3.4.1. Análisis de tamaño de partícula y morfología mediante HR-TEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) genera un haz de electrones de alta energía que incide y traspasa la superficie de la muestra, entregando información del tamaño y estructura interna de la muestra.

En la Figura (45) se presentan las imágenes HR-TEM, la distribución de tamaño y los diámetros promedio obtenidos de las NPM sin recubrir Figura 45(a), las NPM-oleico Figura 45(b), las NPM-C272 Figura 45(c), las NPM-C301 Figura 45(d), las NPM-D2PA Figura 45(e) y el gráfico con los diámetros promedio de las partículas analizadas Figura 45(f).



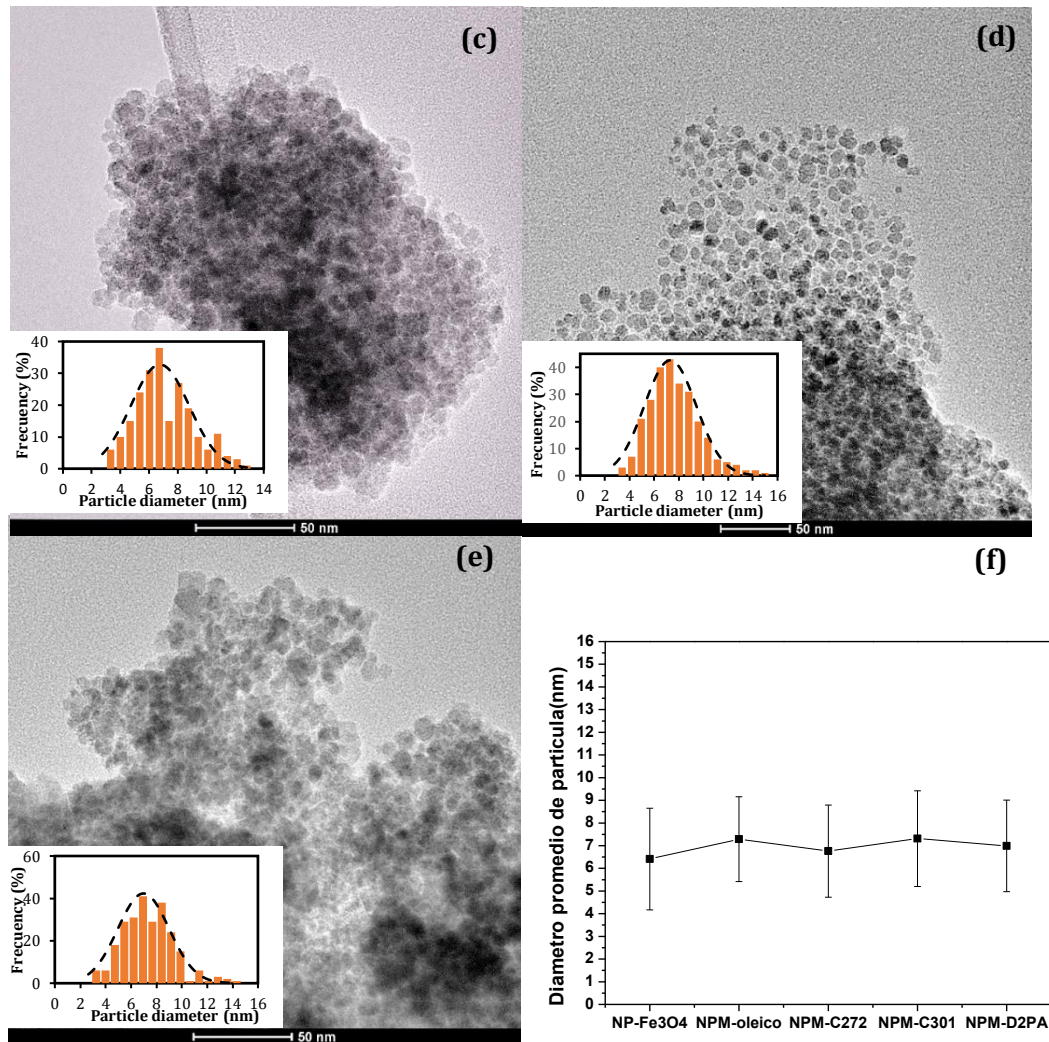


Figura 45. Imágenes HR-TEM y distribuciones de tamaño de las nanopartículas de magnetita: (a)NP-Fe₃O₄, (b)NPM-oleico, (c)NPM-C272, (d)NPM-C301, (e)NPM-D2PA. (f)Diámetros promedios (nm) de las nanopartículas.

A partir del análisis de las micrografías HR-TEM se observa, la presencia de aglomerados de nanopartículas producto del proceso de secado a las que fueron sometidas para realizar este análisis. Estos aglomerados a su vez están constituidos por partículas de forma casi esférica y del tamaño de unos pocos nanómetros. Todos los adsorbentes analizados presentaron una distribución de tamaño estrecha con una amplitud desde 2 nm hasta 16 nm aproximadamente, lo que para algunos investigadores es un indicador de un producto monodisperso [81]. En general, se observa que las nanopartículas de magnetita modificadas superficialmente, con ácido oleico y los extractantes, no presentan cambios importantes en su forma ni en su distribución de tamaño.

Los tamaños de las nanopartículas fueron obtenidos mediante un software llamado ImageJ que permite realizar un escaneo en las imágenes, permitiendo estimar una distribución normal de tamaños de las partículas. El análisis de los datos se realizó con un tamaño muestral de $n=270$ partículas, para cada adsorbente. A través del análisis de los histogramas se determinaron los diámetros promedio presente en la Figura 45(f) para la magnetita sin recubrir de $6,41 \pm 2,24$ nm, NPM-oleico de $7,29 \pm 1,87$, NPM-CY272 de $6,76 \pm 2,03$, NPM-CY301 de $7,31 \pm 2,11$ NPM-D2PA de $6,99 \pm 2,02$.

Todas las nanopartículas presentaron un tamaño menor al diámetro crítico de la magnetita que ha sido estimado como 25 nm, indicando que cada partícula puede ser considerada como un dominio magnético individual permitiendo obtener el comportamiento superparamagnético deseado.

Además, con el objetivo de visualizar algún tipo de recubrimiento orgánico se realizó un aumento a una de las micrografías obtenidas para las NPM-oleico, observando la presencia de una capa con un espesor entre 0,7 y 1 nm, aproximadamente, sobre la superficie de las nanopartículas de magnetita, tal como se muestra en la Figura (46). Lo que indica claramente que el material adsorbente sintetizado posee una estructura *core-shell*.

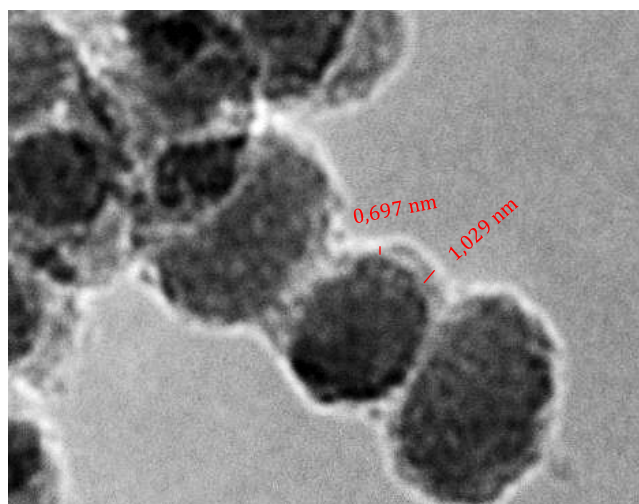


Figura 46. Imagen HR-TEM aumentada, de las nanopartículas recubiertas con oleico.

4.3.4.2. Análisis termo gravimétrico (TGA)

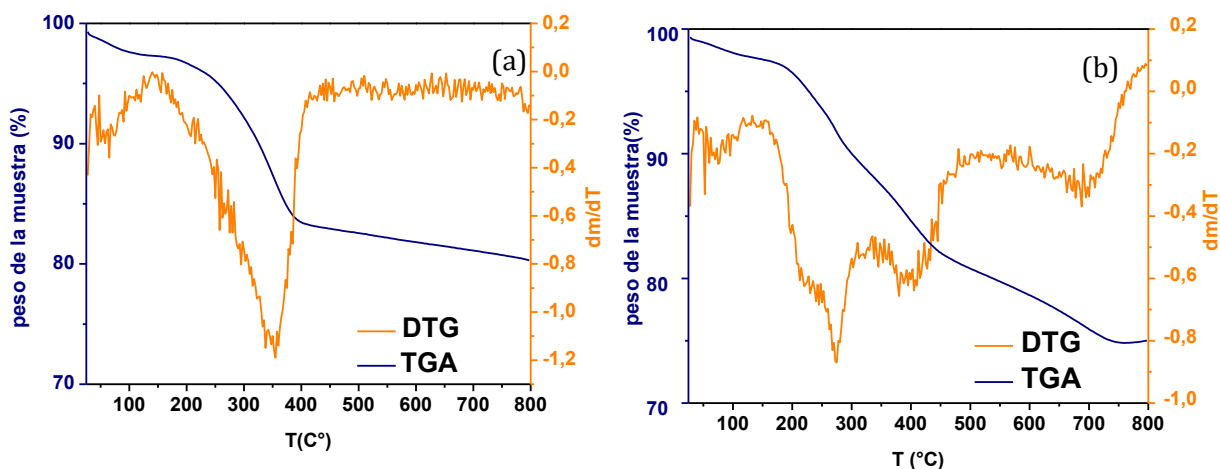
El Análisis Termo Gravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada principalmente para estudiar la descomposición térmica de los materiales, proporcionando información como la composición de sistemas multicomponentes, la estabilidad oxidativa de los materiales, la vida útil

estimada de un producto, la cinética de descomposición, el efecto de las atmósferas reactivas o corrosivas sobre los materiales, la humedad y el contenido volátil de materiales. El análisis se realiza mediante el control del cambio de peso que se produce cuando se calienta la muestra, este generalmente se realiza al aire o bajo atmósfera inerte.

Para realizar el análisis, la muestra se dispone en un recipiente tipo navicilla de aluminio, este recipiente junto con otro vacío utilizado como blanco se disponen en el horno del equipo y se calientan de acuerdo al ciclo térmico predeterminado, donde el peso es monitoreado continuamente por una balanza interna. La balanza envía la señal de peso al ordenador para su almacenamiento, junto con la temperatura de la muestra y el tiempo transcurrido. Un software traza la señal TGA, convertida en cambio de peso porcentual en el eje Y contra la temperatura del material de referencia en el eje X.

Mediante esta técnica se obtiene información del contenido orgánico e inorgánico de las nanopartículas magnéticas modificadas. El estudio TG se efectuó desde 25 a 800 °C en atmósfera inerte de N₂, con un incremento de temperatura constante de 10° C/min y con una masa aproximada de 10 mg del material adsorbente.

Las curvas de estabilidad térmica (TGA) y su diferencial (DTG) obtenidas para las nanopartículas recubiertas con ácido oleico sintetizadas se muestran en la Figura 47(a) y las funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, Figuras 47 (b), 47(c) y 47(d), respectivamente.



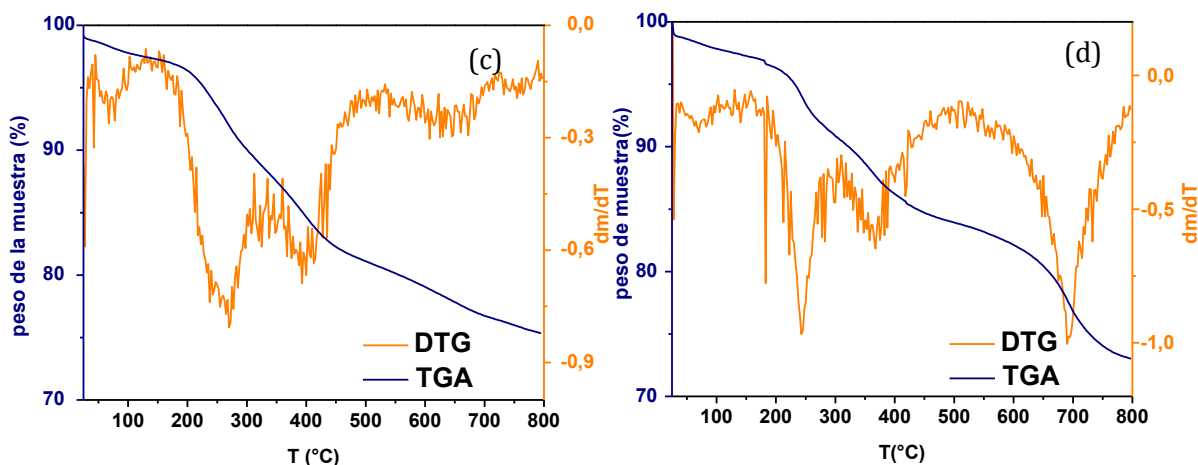


Figura 47. Curvas TGA y DTG :(a) NPM-oleico, (b) NPM-C272, (c) NPM-C301 y (d) NPM-D2PA.

En todos los termogramas se observa que las curvas de TGA (línea de color azul) presentan pérdidas de masa no uniformes a medida que se incrementa la temperatura, sugiriendo la descomposición y/o volatilización del material orgánico presentes en las nanopartículas. También en los DTG (líneas de color naranja) se observan *peak* a determinadas temperaturas que definen las etapas de pérdida de masa de las muestras. De hecho, en el DTG de las NPM-oleico, Figura 47(a), se observan tres *peak*, los dos primeros entre 25°C a 440°C y el último de intensidad muy baja cercano a los 800°C. Del mismo modo en los DTG de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes, Figuras 47(b), 47(c) y 47(d), se aprecian 4 *peak*, sugiriendo al menos cuatro etapas importantes de pérdida de masa asociado a procesos similares.

En la Tabla (22) se presentan las etapas de pérdida de masa enumeradas en orden ascendentes de temperatura, junto con la temperatura correspondiente al punto máximo, el intervalo de temperatura equivalente a su ancho y la pérdida de masa asociada a este rango de temperaturas, para cada nanopartícula analizada.

Tabla 22. Resultados del análisis de las curvas TGA y DTG de las nanopartículas sintetizadas.

Adsorbente	N° etapas	1	2	3	4
NPM-oleico	Rango de T(°C)	25-139,8	-	139,8-437,3	437,3-800
	T(°C) peak máximo	64,8	-	354,8	800
	Masa perdida(%)	2,69	-	14,3	2,73
NPM-C272	Rango de T(°C)	25-156,9	156,9-310,1	310,1-502,6	502,6-800
	T(°C) peak máximo	65,1	273,92	397,6	687
	Masa perdida(%)	2,52	8,00	8,75	5,73
NPM-C301	Rango de T(°C)	25-132,4	132,4-312,5	312,5-497,5	497,5-800
	T(°C) peak máximo	67,5	270	392,5	647
	Masa perdida(%)	2,56	8,04	8,24	5,81
NPM-D2PA	Rango de T(°C)	25-157,7	157,7-310,2	310,2-505,2	505,2-800
	T(°C) peak máximo	64,8	242,7	367,7	690,2
	Masa perdida(%)	2,82	6,71	6,63	10,8

En la Tabla (22) se observa que todas las nanopartículas presentan una etapa inicial de pérdida de masa entre 25 °C y 157 °C, que se puede vincular a la pérdida de masa por evaporación de moléculas de metanol (punto de ebullición 65 °C) y de agua, que podrían estar en forma libre y fisiadsorbidas. La pérdida de masa de todas las nanopartículas en esta etapa estuvo entre 2,5 y 2,8%, aproximadamente.

La segunda etapa de pérdida de masa se encuentra entre 132 y 313 °C y sólo está presente en las nanopartículas funcionalizadas, permitiendo vincular esta etapa a la desorción y/o descomposición de los extractantes fisiadsorbidos a la superficie de las NPM-oleico. Dado que, estos extractantes poseen puntos de ebullición y de autoignición entre 200 °C y 300 °C [96]. El porcentaje de pérdida de masa, de las nanopartículas funcionalizadas, en esta etapa estuvo entre un 6 % y 8 %, aproximadamente. Estos datos permiten estimar la eficiencia de funcionalización entre un 42 % y 55 %, aproximadamente.

La tercera etapa de pérdida de masa, presente en el rango de 310 °C y 505 °C, se encuentra en todos los termogramas de las nanopartículas. La pérdida de masa en esta etapa se asocia a la desorción y descomposición del oleato químicamente adsorbido en la superficie de la magnetita [93,97], dado que el punto de ebullición y auto ignición del ácido oleico se encuentra entre 350 °C y 400 °C[98]. Por otro lado se descarta la presencia de ácido oleico libre o fisiadsorbido, en una segunda capa, ya que en todos los DTG no se observa un *peak* entre 200 °C y 300 °C, señal característica del oleico fisiadsorbido [97]. El porcentaje de pérdida de masa correspondiente a esta

etapa fue 14,3 % para las nanopartículas recubiertas con oleato, lo que es un valor cercano al obtenido por los investigadores Petcharoen y Sirivat (14,8 %) [78]. En esta misma etapa, en las nanopartículas funcionalizadas se determinó una pérdida de masa entre 6,6 % y 8,8 % del oleato adsorbido en vez del 14,3 % esperado. Este hecho indica que producto del proceso de funcionalización se produce una desorción parcial del oleato entre un 40 % y 50 %. Sin embargo, la cantidad oleato remanente en las nanopartículas fue suficiente para permitir una adecuada la fisiadsorción del extractante, lográndose estimar una relación aproximada de oleato y extractante de 1:1 en superficie de las nanopartículas.

La última y cuarta etapa está presente en todos los termogramas a temperaturas superiores a 500°C. Es probable que producto de una degradación incompleta del oleato quimiadsorbido se generen residuos carbonosos remanentes en las NPM. Por lo tanto, durante la última etapa, la pérdida de masa podría estar asociada a la liberación de gases del tipo CO_x, que estarían enlazado fuertemente a átomos de hierros superficiales Esta explicación concuerda con la propuesta de Payman Roonasi y Allan Holmgren [97]

El análisis de los termogramas de todas las nanopartículas sintetizadas permite corroborar la existencia de un recubrimiento orgánico, que contiene moléculas de oleato principalmente quimiadsorbidas y moléculas de los extractantes organofosforados fisiadsorbidas.

4.3.4.3. Análisis FT-IR

La espectroscopia infrarroja (IR) permite obtener una huella digital única de cada una de las estructuras moleculares, de tal manera que es una técnica útil para para evaluar la modificación superficial de las nanopartículas. En este caso permitiría entregar información de los grupos químicos de las nanopartículas de magnetita sin recubrir y de los enlaces moleculares característicos de los grupos funcionales adheridos a su superficie. En muchos casos, mediante el análisis de las bandas de absorción, se puede obtener información del tipo de adsorción producida, ya sea por fisiadsorción o quimiadsorción,.

Los espectros FT-IR fueron obtenidos en el rango entre 500(cm⁻¹) y 4000(cm⁻¹) para el oleico libre Figuras 48 (a), para las nanopartículas de magnetita sin recubrir Figura 48 (b), las recubiertas con ácido oleico y las funcionalizadas con los extractantes CYANEX272, CYANEX301, D2EHPA, Figura 48 (c).

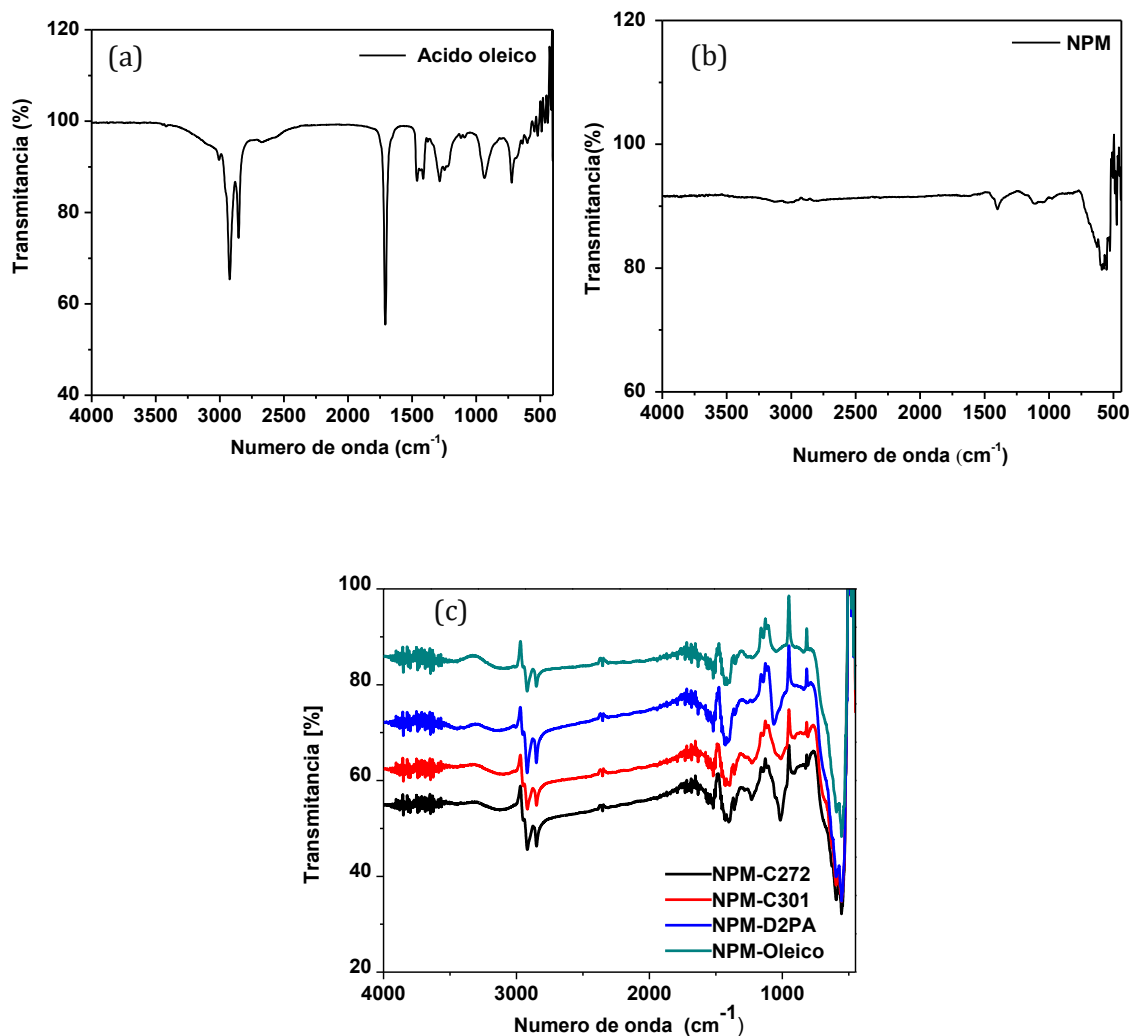


Figura 48. Espectros FT-IR obtenidos para, (a) el ácido oleico puro, (b) las nanopartículas de magnetita sin recubrir, (c) las NPM-oleico, NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA.

La asignación de las señales más significativas, presentes en los espectros FT-IR, para la molécula de oleico, las NPM de magnetita sin recubrir, las NPM con oleico y las NPM funcionalizadas se presentan en la Tabla 23.

Tabla 23. Asignación de las principales bandas de frecuencia IR en cm^{-1} .

Bandas IR	A. oleico	NPM	NPM-oleico	NPM-C272	NPMF-C301	NPM-D2PA
$\nu(\text{Fe-O-Fe})$	-	554,5-595,7	555,7-593,4	555,4-595,0	554,3-596,4	555,0-596,6
$\nu(\text{P-SH})$	-	-	-	-	563,4	-
$\nu(\text{P=S})$	-	-	-	-	628,5	-
$\nu(\text{CH=CH})$	722,4	-	-	-	-	-
$\nu(\text{P-C})$	-	-	-	824,2	824,6	-
$\delta(\text{C-(OH)})$	935,4	-	-	-	-	-
$\nu(\text{P-O-C})$	-	-	-	-	-	1014,7
$\nu(\text{P-OH})$	-	-	-	1015,4	-	1065,8
$\nu(\text{P=O})$	-	-	-	1229,5	-	-
$\nu(\text{C-O})$	1283,3	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH}_2\text{-CO})$	1410,8	-	-	-	-	-
$\text{V}^s(\text{-OCO-})$	-	-	1428,7	1429,0	1429,9	1428,7
$\delta(\text{CH}_2)$	1468	-	-	-	-	-
$\text{V}^{\text{AS}}(\text{-OCO-})$	-	-	1521,1	1520,7	1521,5	1520,4
$\nu(\text{C=O})$	1708,6	-	-	-	-	-
$\nu(\text{P(O)-OH})$	-	-	-	2351,9	-	2352,9
$\nu(\text{S-H})$	-	-	-	-	2353,9	-
$\text{V}^s(\text{CH}_2)$	2852,5	-	2851,0	2848,8	2850,0	2849,8
$\text{V}^{\text{AS}}(\text{CH}_2)$	2924,5	-	2920,2	2918,1	2918,0	2919,2
$\nu(\text{=C-H})$	3005,5	-	2955,3	2951,0	2951,0	2952,5

En la Figura 48 (a) se muestra el espectro del ácido oleico puro donde se observan las bandas más características correspondientes al grupo carbonilo en $1708,6 \text{ cm}^{-1}$, y al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos metilénicos, en $2852,5 \text{ cm}^{-1}$ y $2924,5 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En la Figura 48 (b), se presenta el espectro de la magnetita sin recubrir donde se identifican las señales más características del conjunto de vibraciones del enlace Fe-O-Fe, en el rango de $554,5 \text{ cm}^{-1}$ y $595,7 \text{ cm}^{-1}$ [⁹⁹]. Así mismo, se observa en el espectro de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico (NPM-oleico), Figura 48 (c), una mezcla de las señales pertenecientes a los grupos metilénicos y las del enlace Fe-O-Fe, con ausencia de la banda del grupo carbonilo de ácido oleico. No obstante, se evidencia la aparición de dos bandas adicionales en $1428,7 \text{ cm}^{-1}$ y $1521,1 \text{ cm}^{-1}$, que corresponderían a las frecuencias vibracionales del grupo acetato ($-\text{OCO}-$) de tipo simétrica $\text{V}^s(-\text{OCO}-)$ y asimétrica $\text{V}^{\text{AS}}(-\text{OCO}-)$, lo que sugiere que el ion oleato está inmovilizado en la superficie de la magnetita por medio de enlaces químicos [⁹³]. Algunos estudios, relacionados a la interacción entre la cabeza de los carboxilatos y los átomos de hierro, indican que la diferencia

entre las bandas IR de $V^{AS}(-OCO-)$ y $V^S(-OCO-)$ definida como ΔV_{-OCO-} , puede ser utilizada para definir el tipo de unión entre el carboxilato y la superficie de la magnetita:

- Cuando ΔV_{-OCO-} está entre 200-320 cm^{-1} , indica que la unión se genera es por medio de un complejo monodentado Figura 49 (a).
- Cuando ΔV_{-OCO-} está entre 140-190 cm^{-1} , la unión ocurre mediante un complejo bidentado tipo puente Figura 49 (b).
- Cuando ΔV_{-OCO-} es menor que 110 cm^{-1} sugiere un complejo mononuclear bidentado Figura 49 (c) [93].

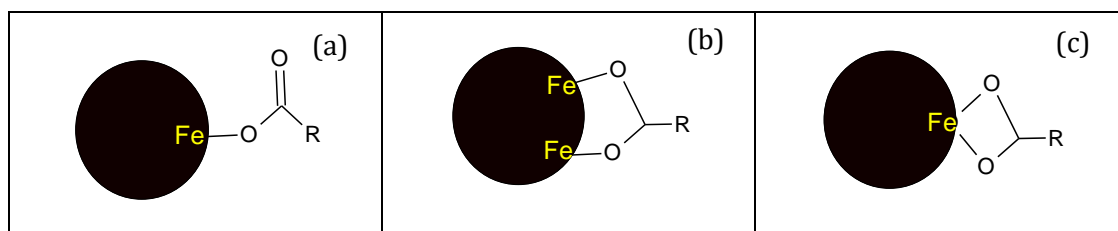


Figura 49. Tipos de uniones entre el oleato y los átomos de hierro superficiales de la magnetita: (a) complejo monodentado, (b) complejo bidentado tipo puente, (c) complejo mononuclear bidentado.

Los resultados de este estudio indicaron que la diferencia ΔV_{-OCO-} resultó ser menor a 100 cm^{-1} lo que plantea que el ion carboxilato se quimiadsorbe a la superficie de la nanopartícula vía complejo mononuclear bidentado.

Por otro lado, en los espectros IR de las nanopartículas funcionalizadas, Figura 48 (c), se revela la presencia de bandas IR adicionales a las observadas para la magnetita recubierta con oleato. Por ejemplo, en el espectro IR de las NPM-C272, es posible asignar por lo menos cuatro bandas de frecuencias vibracionales en 824, 1015, 1230 y 2352 cm^{-1} , para las vibraciones *stretching* P-C, P-OH, P=O y P(O)-OH [100,101]. También en el espectro de las NPM-C301, se pueden asignar tres señales en 560, 628,5, 825 y 2354 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones *stretching* de los enlaces P-SH, P=S, P-C y S-H, respectivamente [102]. Del mismo modo, en el espectro de NPM-D2PA, se determinaron tres bandas en 1015, 1065, 2353 cm^{-1} , que corresponden a las frecuencias vibracionales *stretching* de los enlaces P-OC, P-OH, P(O)-OH [103].

Si bien fue posible identificar la mayoría de las bandas características de los extractantes, la vibración *stretching* (3300 cm^{-1}) y *bending* (1600 cm^{-1}) del enlace O-H, no fue identificada debido a que los extractantes se encuentran desprotonados a $pH > 3$.

Como resultado de la identificación de las señales características de los extractantes en los espectros de las nanopartículas funcionalizadas, se estima que el proceso de funcionalización es adecuado ya que permite la fisisorción de extractantes organofosforados.

4.3.4.4. Análisis EDS

Los análisis EDS o EDX se pueden realizar con un detector de rayos-X que se incorpora al microscopio electrónico de transmisión (TEM), utilizado como fuente de excitación el mismo haz de electrones que utiliza el microscopio.

La base de la técnica consiste en expulsar electrones de las capas internas de los elementos de la muestra por medio de la interacción con un haz de electrones incidentes. Esto ocasiona que los electrones de los niveles superiores tengan que caer a los niveles inferiores para llenar el agujero resultante, como resultado de esto se emite una energía de magnitud específica en forma de un rayo-X. El espectro EDS muestra el conjunto de rayos-X emitidos por los elementos presentes en todo el volumen de la muestra. Es por esta razón que la técnica EDS es útil para realizar una identificación elemental de los componentes de las nanopartículas. Además, permite realizar un análisis semi-cuantitativo entregando la composición porcentual en función de la masa y de los átomos, de los elementos presentes en las nanopartículas, sobre un punto o área específica de la muestra analizada.

Los análisis EDS realizados para las nanopartículas recubiertas con oleato y las funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, se presentan en las Figuras (50).

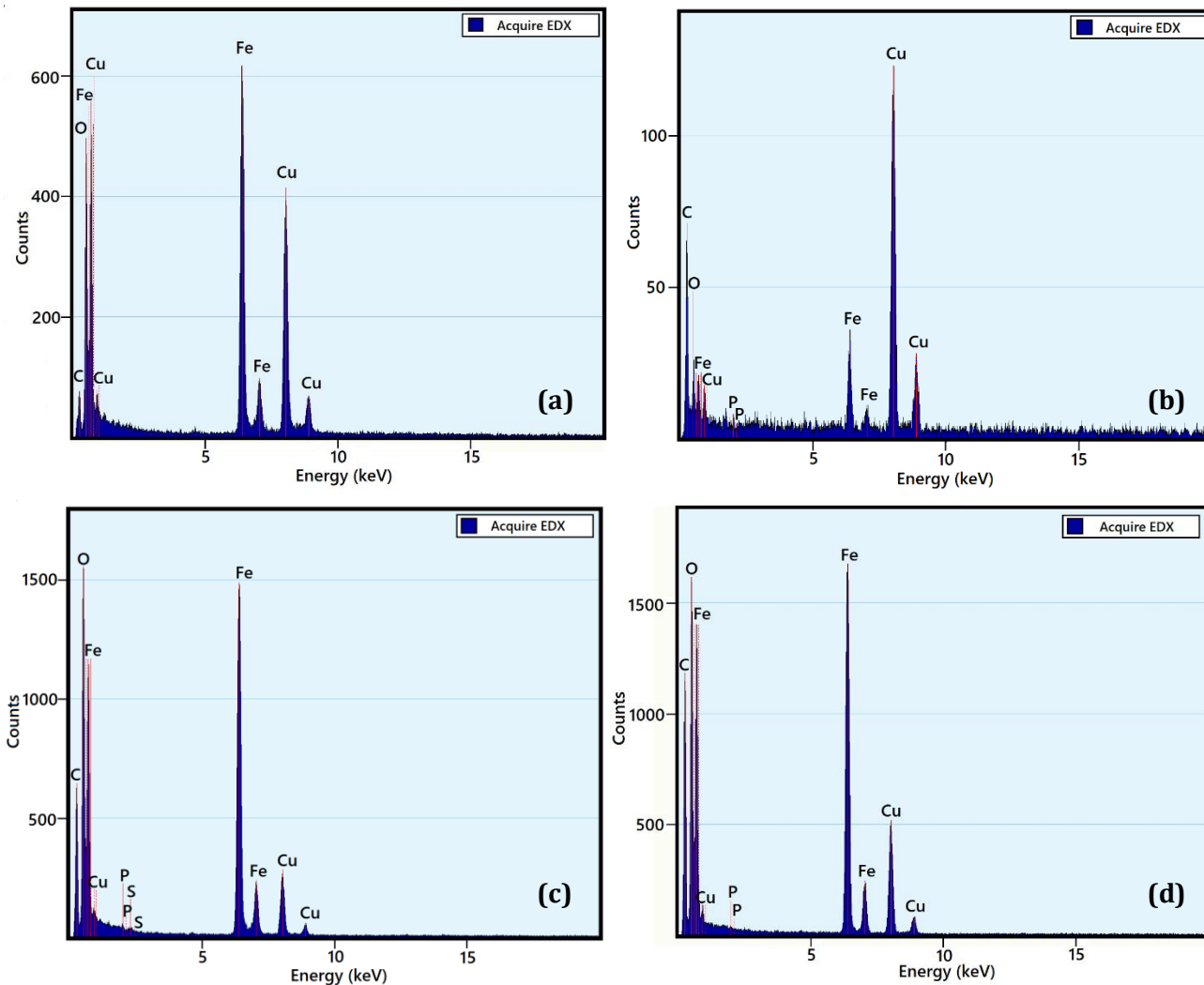


Figura 50. Análisis EDS de las NPM-oleico(a), NPM-C272 (b), NPM-C301 (c) y de las NPM-D2PA (d).

A partir del análisis elemental se pudieron identificar en todos los patrones EDS los *peak* característicos de los átomos de hierro con altas intensidades en 6,5 KeV aproximadamente, lo que implica una alta concentración de este elemento en las nanopartículas. En el patrón EDS de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico, Figura 50(a), se puede identificar los elementos de Fe, O, C y Cu, la presencia de este último se debe a las grillas de cobre utilizadas como soporte de las muestras en las mediciones. A partir de las intensidades de los *peak*, se estimó la composición elemental presente en la muestra de NPM-oleico en: 70,2 % de Fe, 27,4 % de O y 2,4 % de C. Tomando en cuenta los pesos atómicos del Fe y del O, se determinó la proporción atómica de los elementos en la muestra obteniendo una fórmula empírica equivalente a la de la magnetita Fe_3O_4 ,

confirmando que las nanopartículas obtenidas están constituidas esencialmente por un *core* de magnetita.

En los patrones EDS de las nanopartículas funcionalizadas con CYANEX 272 (Figura 50 (b)) CYANEX 301(Figura 50(c)) y D2EHPA (Figura 50 (d)), se identificó un aumento en la intensidad del *peak* perteneciente al C, confirmando la presencia de los extractantes adsorbidos en las partículas. Además, se identificaron otros *peak* correspondientes al elemento fosforo (P) que está presente en todos los espectros EDS de las NPM-F y al elemento azufre (S) solo presente en el patrón NPM-C301 (Figura 50(c)).

A partir del análisis EDS se identificaron elementos específicos que permiten corroborar que las nanopartículas magnéticas sintetizadas poseen un *core* de magnetita y una superficie recubierta por moléculas orgánicas, confirmando la adsorción de los extractantes organofosforados.

Por medio de las técnicas de caracterización de TGA, FT-IR y EDS, es posible afirmar que los extractantes se unieron a la superficie de las nanopartículas recubiertas con oleico por fisorción. Esto ocurriría como producto de la interacción entre las colas hidrocarbonadas del oleato y las cadenas alquílicas de los extractantes utilizados. Este proceso está liderado por las fuerzas de interacción intermolecular del carácter atractivo hidrófobo entre las colas orgánicas, lo que contribuye a aumentar la entropía de todo el sistema.

4.3.4.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Para analizar las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas se realizaron mediciones de magnetización específica en $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, en función de un campo magnético externo aplicado entre 6000 y -6000 Oe. La grafica de las mediciones de magnetismo en función del campo externo aplicado se conoce como curvas de magnetización o curvas M-H.

Para efectuar el análisis se realiza un barrido de intensidad gradual creciente del campo externo hasta alcanzar un valor máximo de magnetización en la muestra, denominado magnetización de saturación (M_s). Posteriormente, el campo externo disminuye gradualmente hasta ser anulado y luego se invierte e incrementa hasta la nueva máxima saturación en el sentido inverso. Las mediciones de magnetización con campo magnético variable se llevaron a cabo, utilizando un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), en muestras secas y a temperatura ambiente. Las curvas M-H obtenidas para las nanopartículas de magnetita sin recubrir, recubiertas con oleico y funcionalizadas con los tres extractantes organofosforados se muestran en la Figura (51).

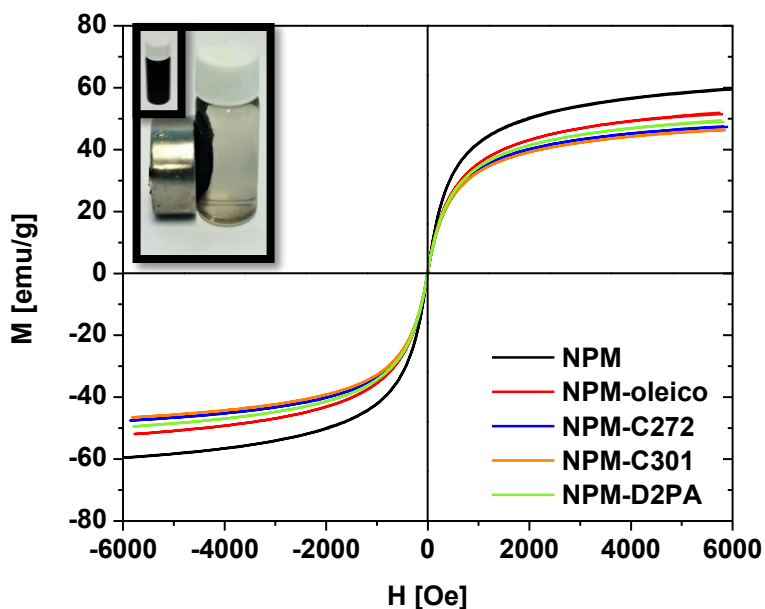


Figura 51 . Curvas de magnetismo obtenidas a 298 °K para, NP-Fe₃O₄, NPM-oleico, NPM-C272, NPM-C301, NPM-D2PA.

En la Figura (51) se observa que las mediciones magnéticas generan curvas que carecen de histéresis, lo que implica que todas las nanopartículas analizadas pueden presentar un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

El detalle de las mediciones magnéticas, como los valores de la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_r), la coercitividad (H_c) para cada nanopartícula sintetizada se presentan en la Tabla (24).

Tabla 24. Resultados de la caracterización magnética de las nanopartículas de magnetita sin cubrir, recubiertas con oleico y funcionalizadas.

Muestra	M_s ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	M_r ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	M_r/M_s	H_c (Oe)
NP-Fe ₃ O ₄	61,8	0	0	0
NPM-oleico	51,9	0,370	0,0071	3,66
NPM-C272	47,5	0,251	0,0053	2,70
NPM-C301	46,5	0,370	0,0079	3,82
NPM-D2PA	49,6	0,371	0,0071	3,73

Los valores experimentales de M_s obtenidos se encuentran entre 46 y 62 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ los cuales son menores al reportado para la magnetita *bulk* ($M_s=100 \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) [88]. Esto se puede explicar con la relación directa que existe entre el tamaño de las nanopartículas y la magnitud de la magnetización de saturación, obteniendo que a menor tamaño de partícula menor es la M_s resultante [104].

En la Tabla (24) se registra que las nanopartículas de magnetita sin recubrir presentan la mayor magnetización de saturación con un valor de $61,8 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, este valor concuerda con los reportados en la literatura para las nanopartículas de magnetita sintetizadas vía co-precipitación [84,105]. Además, se observa que las NPM-oleico y las NPM-F presentan una disminución casi en un 20 % en la magnetización con respecto a la magnetita sin recubrir. Esta disminución se debe al recubrimiento orgánico de carácter diamagnético [81]. No obstante, las nanopartículas funcionalizadas mantienen suficiente M_s para responder adecuadamente a un imán externo, colapsando al acercarse al imán y volviéndose a dispersar al alejarlo, tal como se observa en la Figura (51). En general, se registraron valores muy bajos de magnetización remanente M_r y de coercitividad H_c , en todas las NPM analizadas. Según antecedentes bibliográficos cuando la razón M_r/M_s (magnetización remanente normalizada) es menor a 0,15 el material presenta un claro comportamiento superparamagnético [106]. En este estudio se obtuvieron valores M_r/M_s , menores a 0,008, lo que indica que todas las nanopartículas sintetizadas cumplen con esta condición. Adicionalmente, el diámetro promedio magnético o efectivo (\overline{D}_m) que corresponde al *core* magnético de las nanopartículas fue estimado por medio de las curvas de magnetización. Para esto se utilizó la Ecuación (31) que se deriva de la función de Langevin, que considera nanopartículas magnéticas monodispersa, de monodominio y sin interacciones interpartícula [107].

$$\overline{D}_m = \left(\frac{18\chi_i k_B T}{\pi\phi\mu_0 M_0^2} \right)^{1/3} \quad (31)$$

Donde χ_i es la susceptibilidad magnética inicial y corresponde a la pendiente de la curva M-H cuando el campo magnético aplicado tiende a cero, por lo tanto es $\left(\frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$, k_B es la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}/^\circ\text{K}$), T es la temperatura en K, ϕ es la fracción de volumen magnético que puede ser calculado dividiendo la magnetización de saturación de la magnetita *bulk* ($M_0 = 5,18 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$) por la magnetización de saturación de la nanopartículas magnéticas (M_s) y μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$).

Los valores del diámetro promedio magnético (\overline{D}_m) de la magnetita sin recubrir, recubiertas con oleico y funcionalizadas, se presentan en la Tabla (25).

Tabla 25. Diámetro promedio magnético (\overline{D}_m).

Muestra	\overline{D}_m (nm)
NPM	6,77
NPM-oleico	5,91
NPM-C272	5,68
NPM-C301	5,60
NPM-D2PA	5,79

Tal como se observa en la Tabla (25) los valores de \overline{D}_m para la magnetita sin recubrir son muy similares al valor del diámetro promedio obtenido por medio de la técnica HR-TEM (6,41nm). Sin embargo, para las nanopartículas recubiertas con ácido oleico y las funcionalizadas con los extractantes, los tamaños promedio magnético fueron menores a los obtenidos por HR-TEM. Esta diferencia se atribuye a la capa orgánica diamagnética, cuyo espesor (η), equivaldría a la mitad de la diferencia entre D y \overline{D}_m , que contribuye al diámetro físico pero no al magnetismo de las partículas confirmando una estructura tipo *core-shell*, tal como se representa en la Figura (52) [86]. Los valores de η calculado para las nanopartículas recubiertas con ácido oleico y funcionalizadas estuvieron entre 0,5 y 0,9 nm aproximadamente, valores similares a los obtenidos en bibliografía [108].

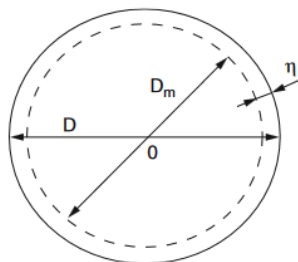


Figura 52. Nanopartícula esférica *core-shell*.

4.3.4.6. Determinación del punto de carga cero y el punto isoeléctrico.

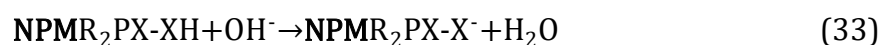
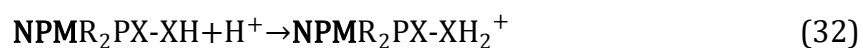
Cuando los iones determinantes del potencial superficial de las nanopartículas son H^+/OH se define el punto de carga cero (PCC) como el valor de pH en el cual la carga superficial junto con el potencial superficial de la NPM se iguala a cero, conocer este valor es útil para predecir la afinidad del material por alguna especie catiónica o aniónica. Por otro lado, bajo este mismo concepto el punto isoeléctrico (PIE) también se define como un valor de pH donde la potencial zeta se iguala a cero. Determinar este valor es útil porque indica el pH donde las NPM presentan una mínima

estabilidad electroestática, debido al adelgazamiento de la doble capa difusa, aumentando la probabilidad de aglomeración.

En la presente investigación se determinaron los valores de PIE y PCC para las tres NPM funcionalizadas, con el fin de conocer la distribución de cargas tanto en la superficie externa como en la interna de estos materiales y, de esta forma, establecer la mejor relación adsorbente-adsorbato para el proceso de remoción de los iones lantánidos desde soluciones acuosas. El PCC se determinó mediante la técnica de equilibrio en *batch*, mientras que el PIE se determinó utilizando mediciones de potencial zeta en función del pH, ambas metodologías se describen en la sección (4.2.3.4.).

Punto de carga cero

Para poder entender la química interfacial de las nanopartículas funcionalizadas se debe distinguir los grupos o especies en la superficie responsables de la carga superficial de las NPM. En general, las nanopartículas de magnetita sin recubrir, cuando están suspendidas en medios acuosos, poseen una carga superficial que depende de los grupos hidroxilos que se encuentran en su superficie, los cuales le confieren una naturaleza anfóterica [94]. Sin embargo, en las nanopartículas funcionalizadas la carga superficial está influenciada por las moléculas de extractante que se encuentran más expuestas al contacto con la fase acuosa. En este caso los grupos fosforados de los extractantes le confieren la naturaleza ácido-base, determinada por el valor del pK_a de cada extractante, tal como se representa en las Ecuaciones (32) y (33).



Donde $\mathbf{NPMR_2PX - XH}$, representa la nanopartícula funcionalizadas con los extractantes ácidos organofosforados, donde X es oxígeno en el caso del CYANEX 272 y D2EHPA y azufre en el caso del CYANEX 301. Es evidente que, el desarrollo de la carga superficial ocurre por transferencia directa de protones por medio de reacciones de protonación y desprotonación, que dependen del valor de pK_a de las moléculas de extractante. Cuando el desarrollo de la carga superficial se produce por transferencia directa de protones desde la fase acuosa, la densidad de carga superficial (σ_0) es proporcional a la cantidad de exceso superficial neta de protones, como se presenta en la ecuación (35). Luego el potencial superficial (ψ_0) se puede definir por medio de la ley de Nernst según la ecuación (35) [109].

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (34)$$

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[H^+]}{[H^+]_{PCC}}\right) \quad (35)$$

Donde F es la constante de Faraday (96485C/mol), R la constante de los gases (8,314 J/mol°K) y T la temperatura en Kelvin. Para determinar el pH de carga cero (pH_{PCC}), en este estudio se utilizó la técnica de Mular-Robert, conocida como técnica de inmersión o de equilibrio en *batch* [110]. Para este estudio se estableció que un tiempo de 24 horas es suficiente para lograr el equilibrio acido-base del sistema. Una vez logrado el equilibrio se mide el pH_{final} y la diferencia entre el pH final e inicial indica la cantidad de H⁺ o OH⁻, adsorbidos por las nanopartículas. Finalmente, para determinar el PCC se grafica la diferencia de pH_{final}-pH_{inicial} versus el pH_{final} y el máximo valor de pH donde se obtiene la mínima diferencia de |ΔpH| se establece como el PCC, tal como se presenta en la Figura (53).

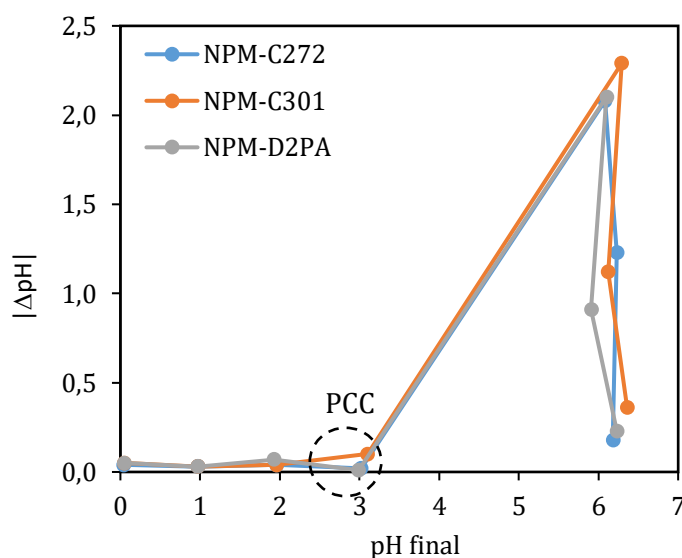


Figura 53. Punto de carga cero (PCC) de las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA.

En la Figura (53) se observa que el PCC se alcanza a pH 3 en las tres NPM funcionalizadas. En la Figura (54) se presenta el potencial superficial en mV en función del pH, calculado con la Ecuación (35), para las tres nanopartículas funcionalizadas.

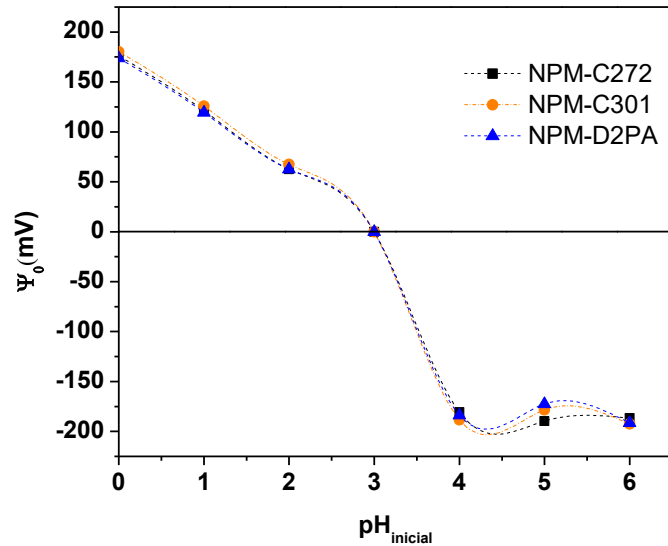


Figura 54. Potencial superficial de las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA, en función del pH.

Como se observa en la Figura (54) a $\text{pH} < 3$ la superficie de las nanopartículas se encuentra cargada positivamente, de esta forma se determina que la superficie de las nanopartículas no interacciona con los cationes del medio, por lo que no se observan cambios en la concentración de H^+ en este rango de pH, tal como se observa en la Figura (53). Por otra parte, a $\text{pH} > 3$ la carga superficial de las nanopartículas es negativa y los grupos funcionales de los extractantes se encuentran desprotonados ($\text{NPMR}_2\text{PX} - \text{X}^-$), debido a esto la superficie de las NPM es apta para la adsorción de cationes. Por esta razón, se produce la adsorción de H^+ generando un aumento del pH final.

Dado que el PCC se relaciona con la constante de acidez superficial se puede deducir que el valor de pK_a de cada uno de los extractantes se encuentra en valores cercanos a 3. Estos resultados concuerdan con los valores de pK_a obtenidos en trabajos anteriores [46]. La determinación del punto de carga cero es importante porque permite seleccionar el rango de pH mas adecuado para la adsorción de los iones lantánidos.

Potencial zeta y Punto Isoeléctrico

La importancia del potencial zeta (ζ) es que su valor se puede utilizar como indicador de la estabilidad coloidal de las dispersiones de partículas, aludiendo al grado repulsión entre partículas adyacentes cargadas en una dispersión [111]. En general, las dispersiones coloidales según el potencial zeta se pueden clasificar en diferentes niveles de estabilidad: altamente inestable (0-10)mV, relativamente estables (10-20)mV, moderadamente estables(20-30)mV y altamente estables para $\zeta > 30$ mV[112].

Se realizaron mediciones de potencial zeta para las tres nanopartículas funcionalizadas en función del pH de la fase acuosa, con la finalidad de estudiar la estabilidad de las dispersiones de partículas, los resultados se presentan en la Figura (55).

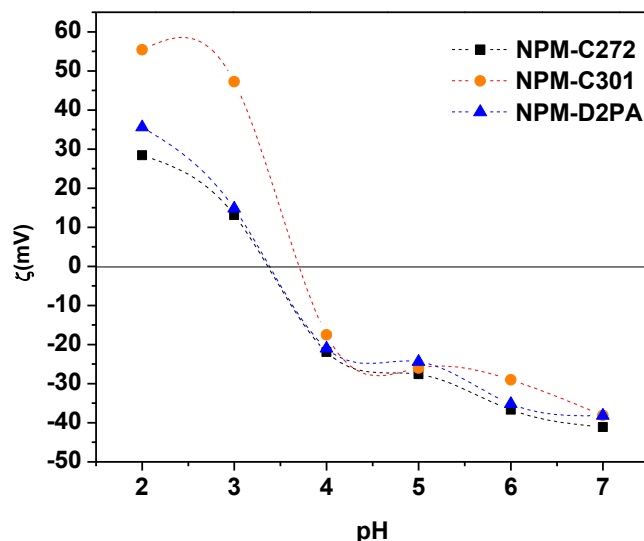


Figura 55. Potencial Zeta de las NPM-C272, NPM-C301, NPM-D2PA en función del pH.

Tal como se muestra en la Figura (55) el potencial zeta cambia desde valores positivos (+55 mV) a negativos (-41 mV), con el aumento del pH entre 2 y 7. También se observa que en este rango de pH estudiado las dispersiones de NPM-funcionalizadas son relativamente y altamente estables, excepto en valores de pH donde el potencial zeta se iguala a cero, definido como punto isoeléctrico PIE, cuyo valor es particular de cada sistema de dispersión de nanopartículas. El valor estimado del PIE para las NPM-C272 y NPM-D2PA fue cercano a 3,4 y para las NPM-C301 fue de 3,7. En este valor de pH las nanopartículas presentarían una mínima repulsión entre ellas, aumentando la probabilidad de aglomeración.

En términos generales, cuando los valores de PIE se asemejan a los valores de PCC, tal como sucede en este caso, se considera que se produce una distribución homogénea de la carga superficial en las nanopartículas. De modo que, en estas condiciones el potencial zeta es una buena aproximación para estimar la distribución de cargas en la superficie de las nanopartículas y en su entorno iónico, permitiendo evaluar la modificación superficial de los adsorbentes sintetizados.

4.3.4.7. Resistencia química de las NPM funcionalizadas a distintos pH

El estudio de la resistencia química fue realizado con la finalidad de evaluar la degradación en medio ácido de los nano-adsorbentes sintetizados. Esta información es importante ya que permite

evaluar la reutilización de las nanopartículas funcionalizadas, dado que el proceso de desorción de los iones lantánidos desde las nanopartículas cargadas requiere de un tratamiento a pH ácidos. Para evaluar la estabilidad química en medios ácidos, se determinó la cantidad de hierro disuelto después de contactar las nanopartículas con soluciones acuosas a diferentes pH ácidos. El contenido de hierro total presentes en la solución acuosa resultante se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Los resultados obtenidos se observan en Figura (56).

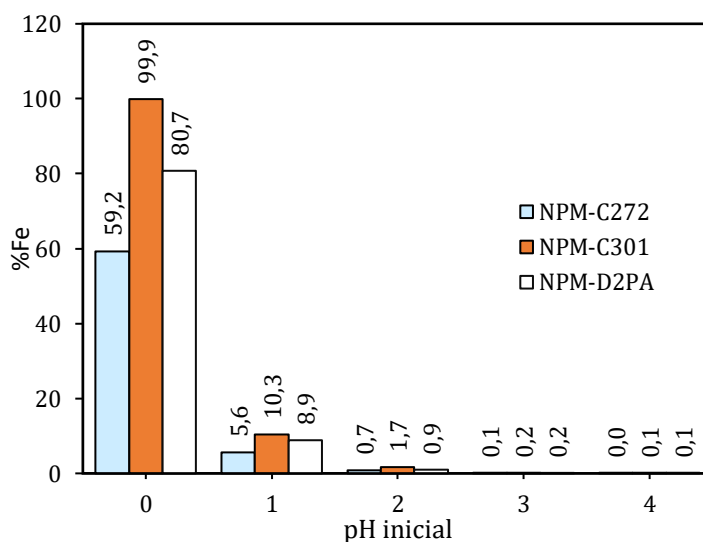


Figura 56. Porcentaje de hierro disuelto a distintos pH.

Como se observa en la Figura (56), al aumentar la acidez del medio de dispersión aumenta la disolución del hierro de las nanopartículas. Esta degradación del adsorbente es importante cuando la concentración de protones en el medio es 1 M (pH=0), ya que en estas condiciones se produce el 100 % disolución de Fe de las NPM-C301, mientras que el porcentaje de lixiviación de hierro para las NPM-D2PA fue el 81 % y para las NPM-C272 fue el 59 %. Así mismo, a pH 1 la disolución de hierro estuvo entre un 5,6 % y un 10,3 %, mientras que a pH 2 y superiores, la disolución de hierro se vuelve insignificante. También se puede inferir que las NPM funcionalizadas con CYANEX 272 son relativamente más resistentes a medios ácidos que las funcionalizadas con CYANEX 301 y D2EHPA.

De esta parte del estudio se deduce que para evitar la degradación de las NPM se debe trabajar con condiciones de pH mayores e iguales a 2. De esta forma se aseguran las propiedades físicas, químicas y magnéticas del adsorbente.

4.3.5. Estudio de adsorción de los iones lantánidos

Las nanopartículas magnéticas funcionalizadas con extractantes ácidos organofosforados se presentan como un material adsorbente innovador, debido a que está constituido por partículas de tamaño nanométrico que posee gran área superficial. También, su comportamiento magnético característico permite su fácil recolección desde la fase acuosa, por medio de un imán externo. Otra característica favorable es su posible reutilización siempre que el pH de trabajo sea superior a 2. Para evaluar la eficiencia de las nanopartículas funcionalizadas como material adsorbente de La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} y Sm^{+3} desde soluciones acuosas, se utilizó el porcentaje de metal adsorbido, dado por la Ecuación (36).

$$\%A = \frac{(C_{\text{ali}} - C_{\text{ref}})}{C_{\text{ali}}} \cdot 100 \quad (36)$$

Donde %A representa el porcentaje de adsorción de cada ion lantánido y C_{ali} y C_{ref} sus las concentraciones en la solución de alimentación y en la fase acuosa agotada o refino, en mg/L, respectivamente. También, los resultados son expresados en capacidad de carga q , que permite determinar la masa del ion lantánido retenido por masa unitaria de material adsorbente, relación dada por la Ecuación (37).

$$q = \frac{(C_{\text{ali}} - C_{\text{ref}}) \cdot V_{\text{ali}}}{M_{\text{NPM}}} \quad (37)$$

Donde q se expresa en $\text{mg}_{\text{Ln}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, V_{ali} volumen de la alimentación en L y M masa de nanopartículas en g.

4.3.5.1. Efecto del pH en la adsorción

El pH de las soluciones acuosas es un parámetro importante en el proceso de adsorción, porque este determina tanto la solubilidad y especiación de los iones metálicos, que se intentan adsorber, como también la carga superficial del adsorbente, determinando el mecanismo de adsorción predominante [113].

Como experimento exploratorio sólo se estudió el efecto del pH inicial de la solución de alimentación, en la adsorción del ion lantano sobre los tres tipos de nanopartículas funcionalizadas. El rango de pH estudiado fue entre 2 y 6 debido que a pH menores las

nanopartículas se degradan y a pH mayores a 6 el ion lantano, como los demás iones lantánidos en estudio, comienza a formar especies iónicas hidroxiladas ($\text{Ln}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{Ln}(\text{OH})_4^+$). En la Figura (57) se muestra la capacidad de carga obtenida para los tres tipos de nanopartículas en función del pH inicial de soluciones de lantano. Para este estudio se contactaron 100 mL de solución de lantano de 50 ppm (0,4 mM) con 250 mg de NPM funcionalizadas, manteniendo la velocidad de agitación en 600 rpm por un tiempo de contacto 30 min. En este caso la relación masa/volumen (dosis) se mantiene constante para todos los experimentos en un valor de 2,5 g/L.

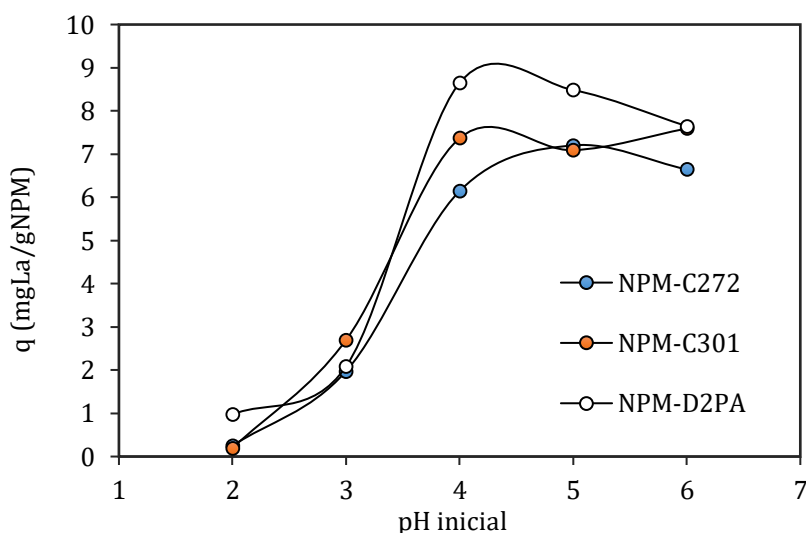


Figura 57. Efecto del pH inicial sobre la remoción de lantano con NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA.

En la Figura (57) se observa que, la adsorción del ion lantano depende del pH inicial de la solución de alimentación, es decir al aumentar el pH de la solución acuosa la capacidad de carga también aumenta. Se advierte que las NPM-F presentan una baja adsorción entre pH 2 y 3, con capacidades de carga inferiores a 3 mg/g, debido quizás a la adsorción competitiva entre H^+ y La^{+3} . Dado que, los H^+ con mayor concentración y menores radios iónicos, son más fáciles de adsorber que los iones La^{+3} . Sin embargo, al incrementar el pH la concentración de H^+ disminuye y los iones La^{+3} se coordinan más fácilmente con el adsorbente. Como consecuencia, la capacidad de carga aumenta a pH 4. No obstante, se mantiene constante entre pH 4 y 6, debido a la saturación de sitios de unión. Para explicar este último comportamiento es necesario describir, cómo se generaría la adsorción de los iones lantánidos en las NPM-F. En primera instancia existiría un acercamiento del ion lantano (adsorbato) a las inmediaciones de la superficie de las nanopartículas funcionalizadas (adsorbente). Luego, la adsorción propiamente tal se verá favorecida por el tipo de interacciones

coulómbicas de tipo atractivas entre ambos, las cuales dependen a su vez del potencial superficial del adsorbente y de la especiación del ion metálico. Dado que, a valores de pH menores a 6 la especie ion lantano se encuentra como ion libre +3, en este rango de pH, el grado de adsorción estará gobernado por la carga superficial de las nanopartículas. De acuerdo con, la sección (4.3.4.6) a $\text{pH} < 3$ la superficie de las NPM-F se encuentra cargada positivamente, mientras que a valores de $\text{pH} > 3$ se encuentra cargada negativamente, esto explicaría el aumento de la capacidad de carga de las nanopartículas a pH superiores a 3. Por otro lado, entre pH 4 y 6 se producen valores semejantes de capacidades de carga, debido a que en este rango de pH el potencial superficial calculado presenta valores muy similares, tal como se presentó en la Figura (54), sección (4.3.4.6).

4.3.5.2. Efecto de la fuerza iónica en la estabilidad coloidal y en la adsorción de los iones lantánidos.

La estabilidad del sistema disperso nanoparticulado depende del balance de fuerzas atractivas de van-der Waals y de las repulsivas de tipo electrostáticas en su entorno. Las fuerzas repulsivas están en función de la distancia entre las partículas y su magnitud depende de la doble capa difusa y del potencial superficial, que a su vez dependen fuertemente de la fuerza iónica del medio.

Por otro lado, los efectos de la fuerza iónica son importantes en los estudios de adsorción porque permite predecir el mecanismo de adsorción predominante de los iones sobre los materiales adsorbentes.

La fuerza iónica se determina con la concentración total de cargas eléctricas dadas por los electrolitos presentes en fase acuosa, de acuerdo a Debye Hückel puede ser calculada con la Ecuación (38) [114].

$$I = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (38)$$

Donde C_i es la concentración del ion (i) presente en solución en mol/L y Z_i es la valencia o carga del ion.

4.3.5.2.1. Estabilidad coloidal en función de la fuerza iónica

La estabilidad coloidal de las suspensiones de NPM funcionalizadas en fase acuosa es la resultante del equilibrio entre las fuerzas repulsivas y atractivas, la descripción teórica de estas dos fuerzas se conoce como teoría de DLVO [115]. Según esta teoría, cuando las fuerzas repulsivas superan a las atractivas el sistema disperso es termodinámicamente estable. En este caso las fuerzas repulsivas

determinantes son de tipo electroestáticas, que pueden ser evaluadas por medio del potencial zeta y del espesor de la doble capa de Debye ($1/\kappa$)^[116].

En este estudio se realizaron mediciones del potencial zeta de las dispersiones de nanopartículas funcionalizadas en función de la concentración del electrolito NaNO₃, entre 0,005-1 M, manteniendo constante, la concentración de lantano en 50 ppm (0,4 mM aprox.), la dosis en 2,5 g/L, el pH inicial en 4 y la agitación a 180 rpm por un lapso de 12 horas. Los resultados se presentan en la Tabla (26).

Tabla 26. Potencial zeta de las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA a pH inicial 4, con diferentes niveles de fuerza iónica.

[NaNO ₃] M	[La] mM	NPM-C272 (mV)	NPM-C301 (mV)	NPM-D2PA (mV)
0	0	-21,9	-17,5	-21,0
0	0,4	24,5	23,0	38,0
0,005	0,4	1,57	6,82	30,4
0,01	0,4	0,97	1,30	37,0
0,025	0,4	-1,14	-0,07	22,7
0,05	0,4	0,43	6,23	20,0
0,1	0,4	-4,10	-2,01	15,0
0,25	0,4	-4,72	0,10	10,0
0,5	0,4	-6,20	-1,50	6,20
1	0,4	-6,23	-2,30	5,05

En la Tabla (26) se observa que el entorno iónico de las nanopartículas es negativo en ausencia de electrolito y de iones lantánidos, lo que confirma la factibilidad de los tres tipos de nanopartículas de adsorber cationes a pH 4. Adicionalmente, se observa que al contactar las nanopartículas con una solución de lantano libre de electrolito (NaNO₃), las NPM adsorben La⁺³, generándose una carga eléctrica neta positiva al entorno iónico o capa estanca.

Por otro lado, se observa que cuando se adiciona NaNO₃ a la solución inicial de lantano, el potencial zeta de las NPM-C272 y NPM-C301 disminuye acercándose a cero e incluso toma valores levemente negativos, lo que sugiere que en estas condiciones las suspensiones pierden estabilidad pudiendo aglomerarse. En cambio, con las NPM-D2PA se observa que cuando la concentración del electrolito es menor a 0,01M, el potencial zeta se mantiene en el orden de 30 mV, rango en el cual la suspensión es estable ^[112]. Sin embargo, a concentraciones mayores de 0,1M del electrolito, la potencial zeta disminuye hasta 5 mV, volviéndose una suspensión inestable. Este comportamiento

indica que el incremento de la fuerza iónica tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de las nanopartículas, aumentando la tendencia de aglomeración.

4.3.5.2.2. Adsorción de lantano en función de la fuerza iónica

Algunos investigadores han reportado que la variación de la fuerza iónica puede utilizarse como un indicador aproximado para estimar el mecanismo de complejación superficial predominante entre el ion metálico y el sitio activo de adsorción [117,118]. Dependiendo del mecanismo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, la adsorción se puede clasificar en:

- Adsorción específica, mediante la formación de complejos de esfera interna, que se caracteriza por la formación de enlaces específicos de tipo covalente entre el ion adsorbido y los grupos funcionales presentes en la superficie. En este caso, la adsorción no se ve afectada por la fuerza iónica.
- Adsorción no específica, a través de un complejo de esfera externa caracterizado por la formación de enlaces no específicos, donde al menos una molécula de agua se interpone entre el grupo funcional de la superficie y el ion adsorbido. Esta interacción es principalmente iónica y concuerda con el mecanismo de intercambio iónico o formación de pares iónicos [118]. En este caso, la fuerza iónica influye en la adsorción de los iones.

En este estudio se determinó la capacidad de adsorción del ion lantano sobre las NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA utilizando diferentes fuerzas iónicas, los resultados se presentan en la Figura (58).

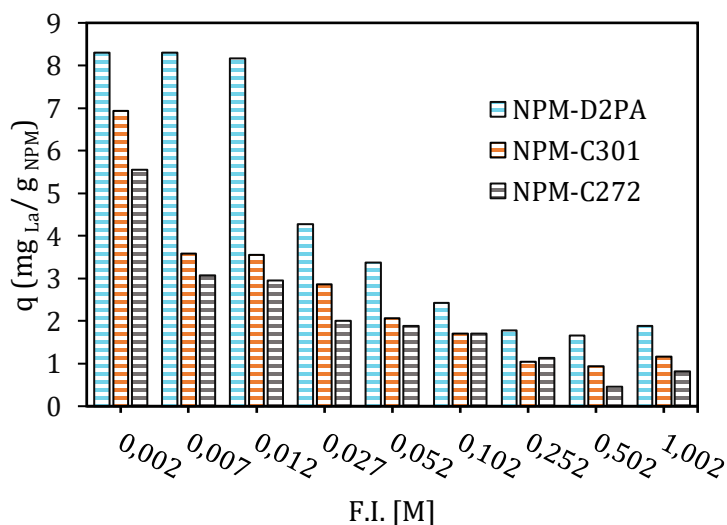


Figura 58. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de La³⁺.

En la Figura (58) se observa que la adsorción del ion lantano en las nanopartículas disminuye entre 70 % y 80 %, aproximadamente, con el aumento de la fuerza iónica de 0,002 M a 1 M. El efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de los iones de lantano, indica que el mecanismo de adsorción predominante sucede por medio de un mecanismo de intercambio iónico, es decir mediante la formación de complejos de esfera externa [119]. Esto concuerda con el mecanismo de reacción de los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA con cationes en extracción por solventes [120].

Adicionalmente la disminución de la adsorción del lantano con el incremento de la fuerza iónica podría atribuirse también a otras razones:

- El efecto competitivo por los mismos sitios de adsorción. El incremento de la concentración del ion sodio dificulta la adsorción de La^{+3} .
- La estabilidad de las nanopartículas. El aumento de la fuerza iónica disminuye el potencial zeta, lo que es indicador de inestabilidad aumentando la probabilidad de formar agregados de mayor tamaño, que conlleva a la disminución del área de adsorción.

4.3.5.3. Efecto de la dosis de adsorbente

Estudios anteriores indican que la relación entre la masa de material adsorbente y el volumen de dispersión (dosis) juega un rol muy importante en la cantidad de adsorbato retenido [121]. En este estudio la determinación de la dosis óptima del adsorbente es esencial para maximizar las interacciones entre el ion metálico y los sitios de adsorción del adsorbente. Un buen adsorbente debería ser capaz de remover grandes cantidades de adsorbato con bajas dosis adsorbente, lo cual no solo incrementa la capacidad de adsorción, sino que también disminuye los costos operacionales del proceso [122]. Para determinar la dosis óptima de adsorbente se estudió el efecto de su variación sobre la estabilidad coloidal de las nanopartículas y la capacidad de adsorción.

4.3.5.3.1. Efecto de la dosis en la estabilidad de las NPM

Con la finalidad de evaluar el grado de agregación en el sistema disperso, se estudió el efecto de la dosis de las nanopartículas sobre la estabilidad coloidal y el grado de aglomeración de las nanopartículas cargadas, con el ion en estudio. Para esto se determinaron los potenciales zeta y el tamaño promedio de las partículas, utilizando diferentes dosis de adsorbente. Para estos experimentos se contactó una cantidad determinada de NPM-C272, con 100 mL de una solución

50 ppm (0,4 mM) de Pr^{+3} con pH inicial 4, estimando como tiempo de contacto 1 h. Se reservaron 20 mL de cada suspensión cargada para realizar los análisis de tamaño hidrodinámico (mediante DLS) y de potencial zeta. Los resultados se presentan en las Figuras 59(a) y 59(b).

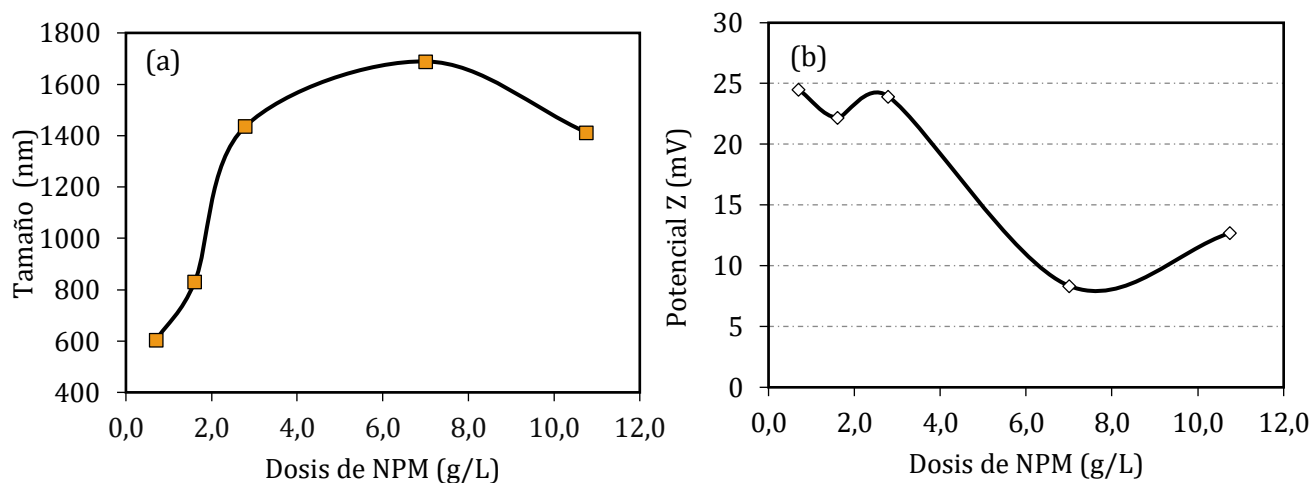


Figura 59. Efecto de la Dosis de NPM-C272 en el grado de aglomeración (a) y en el potencial zeta (b).

En la Figura (59(a)) se observa que todas las suspensiones analizadas, con diferentes dosis de adsorbente, presentan un grado de aglomeración que puede ser atribuido al período de tiempo en que fueron reservadas las muestras (1 día), a pesar de que fueron sometidas a ultrasonido antes de las mediciones. En esta misma figura se observa que el aumento de la dosis de nanopartículas genera un incremento en el tamaño del aglomerado, desde 604 nm a 1689 nm, en consecuencia, el área superficial de adsorción tendería a disminuir.

Por otro lado, en la Figura 59 (b) se presentan los potenciales zeta de estas nanopartículas cargadas, donde se observa que la densidad de carga eléctrica en el entorno iónico de las nanopartículas es positiva, confirmando la adsorción de Pr^{+3} .

Tal como se describe en la sección 4.3.4.6., el potencial zeta es un indicador de la estabilidad del sistema coloidal. En este caso, cuando la dosis de nanopartículas es menor a 3 $\text{g}_{\text{NPM}}/\text{L}$, el potencial zeta promedio estuvo alrededor de +23 mV, indicando que en estas condiciones de trabajo el sistema coloidal se considera estable. Por lo tanto, a dosis menores a 3 g/L se generan flóculos estables que contienen poros de ciertos tamaños, que podrían ser considerado como un material mesoporoso o poroso [123]. Por otro lado, cuando la dosis es mayor a 3 g/L, el potencial zeta

disminuye a un valor promedio de +10 mV, sugiriendo que se forma una suspensión menos estable.

4.3.5.3.2. Efecto de la dosis en la capacidad de adsorción

Para elegir de una dosis de adsorbente adecuada para la remoción de iones, se debe considerar la eficiencia global del proceso de adsorción involucrado, de tal forma, que permita un correcto balance entre la capacidad de carga y el porcentaje de adsorción.

Para definir la dosis de adsorbente más apropiada, en este estudio se varió la dosis del material adsorbente entre 0,7 y 10,8 g_{NPM}/L, considerando una concentración de ion lantánido de 50 ppm (0,4 mM) aproximadamente, tal como se encontraría en una solución de lixiviación o relave común, un pH inicial 4, un volumen de alimentación de 100 mL y una velocidad de agitación de 600 rpm por 1hr de contacto. Se establecieron como parámetros de medición, la capacidad de carga (q) y la concentración residual de los iones en la fase acuosa agotada después de cada proceso de adsorción, la cual permitió realizar el cálculo del porcentaje de adsorción. Los resultados obtenidos se observan en la Figura (60).

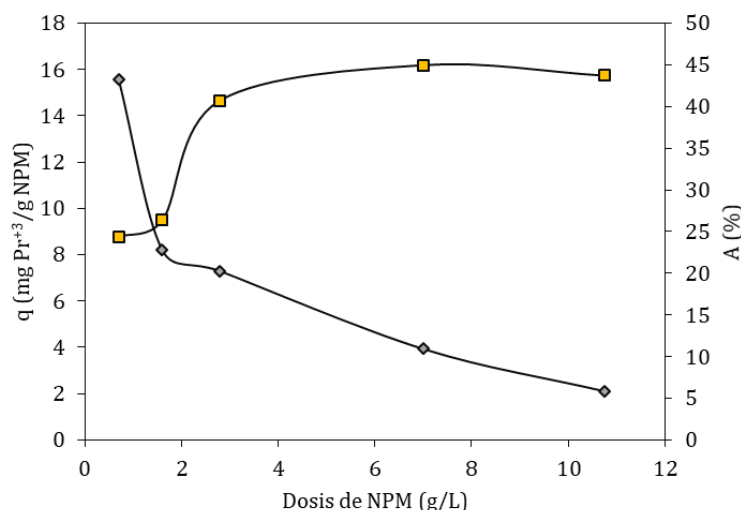


Figura 60. Efecto de la dosis en la capacidad de carga y en el porcentaje de adsorción.

En la Figura (60) se observa que, al incrementar la dosis de 0,7 g_{NPM}/L a 2,8 g_{NPM}/L el porcentaje de adsorción aumenta de 24 % a 41 %, aproximadamente y que cuando aumenta de 2,8 g_{NPM}/L a 10,8 g_{NPM}/L el porcentaje de adsorción aumenta levemente de 41 % a 45 %. En términos generales, este comportamiento se debe a que un incremento en la dosis aumenta el número de sitios activos

disponibles para la adsorción [124]. Sin embargo, a medida que aumenta la dosis, la población de partículas por unidad de volumen se incrementa, con lo cual aumenta la probabilidad de colisiones entre ellas generando aglomerado de mayor tamaño con la consecuente disminución del área superficial de adsorción por unidad de masa del adsorbente. Este hecho aumenta la trayectoria difusional de los iones lo que explica que la adsorción se vea limitada a dosis mayores a 2,8 g/L [125].

Por el contrario, en la Figura (60), se observa que la capacidad de carga disminuye con el aumento de la dosis. Algunos investigadores indican que, cuando la dosis es baja la distancia entre las partículas es muy grande y presentan una esfera de influencia iónica alta. Es decir, el espesor de la capa difusa es grande. Sin embargo, mientras se incrementa la dosis, la distancia entre las partículas decrece aumentando la interacción entre ellas. El incremento de la dosis es un factor que se vuelve cada vez más importante, ya que, comienza a generarse una competencia entre las nanopartículas por los iones más débilmente unidos a la capa difusa, con la consecuente disminución en la capacidad de carga [126]. En consecuencia, dosis bajas generan altas capacidades de carga y dosis altas producen capacidades de carga bajas.

En síntesis, considerando la influencia de la dosis de adsorbente sobre ambos factores, el porcentaje de adsorción y la capacidad de carga de las NPM funcionalizadas. En este caso, se determinó que se logra un balance adecuado para maximizar la eficiencia de funcionamiento del material adsorbente cuando la dosis se encuentra entre 2 g_{NPM}/L y 3 g_{NPM}/L.

4.3.5.4. Cinética de adsorción

El tiempo de contacto entre el material adsorbente y la fase acuosa de alimentación es otro factor importante que determina la eficiencia de adsorción. A gran escala o en plantas industriales, la velocidad de adsorción de las especies que se desean separar es determinante para el diseño y la evaluación de los adsorbentes que se pueden utilizar. El conocimiento de la dinámica de adsorción describe la manera en que es retenido el adsorbato, la velocidad en la cual sucede el proceso, las etapas y el tiempo necesario para lograr el equilibrio de adsorción, entre otras.

En este estudio se evaluó el efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de carga de las diferentes nanopartículas funcionalizadas (NPM-C272, NPM-C301 y NPM-D2PA), con los todos iones lantánidos livianos considerados en esta Tesis, en el rango de tiempo de 1 a 60 minutos, utilizando soluciones monometálicas en concentración inicial de 50 ppm (0,4 mM) a pH 4. Todos

los experimentos se realizaron en sistema *batch*, contactando 100 mL de alimentación de cada ion con 250 mg de material adsorbente, que corresponde a una dosis de 2,5 gNPM/L.

En las Figuras 61(a), 62(b), y 63(c) se presentan las capacidades de carga experimentales y las líneas de tendencia que dan cuenta del comportamiento de la capacidad de carga en el tiempo.

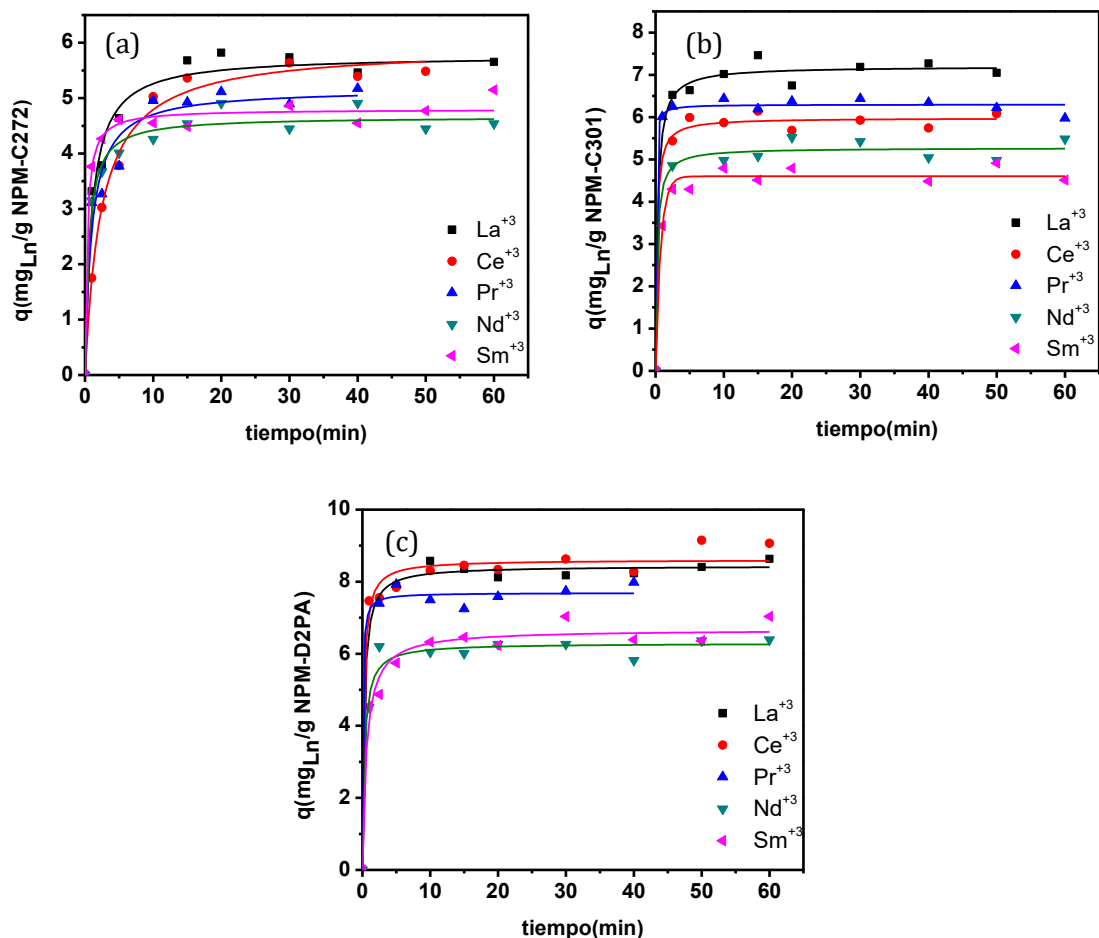


Figura 61. Cinética de adsorción de lantánidos livianos utilizando como adsorbentes, nanopartículas funcionalizadas con: (a) CYANEX 272, (b) CYANEX 301, (c) D2EHPA.

En la Figura (61) se observa que la capacidad de carga aumenta en el transcurso del tiempo hasta alcanzar un valor máximo entre 5 a 10 min, que correspondería a la saturación de los sitios de adsorción y por lo tanto al equilibrio de adsorción de los cinco iones con los materiales adsorbentes. En general, el comportamiento de adsorción de los iones lantánidos es muy similar entre ellos, solo encontrando pequeñas diferencias de retención en cada NPM funcionalizadas. Por ejemplo, se observa que los iones de menor número atómico (La, Ce y Pr) se adsorben en mayor medida, que aquellos de mayor número atómico (Nd y Sm).

Adicionalmente, es importante destacar que el tiempo para lograr la condición de equilibrio es más corto que con otros adsorbentes reportados, tales como sílica funcionalizada con quitosano en la adsorción de Nd (2,5 h) [127], alginato en la adsorción La (8 h)[128], compositos de óxido de grafeno en la adsorción de Nd (3 h)[129] y resinas tipo D72 en la remoción de Pr (40 h)[130]. La rapidez en la cinética de adsorción lograda en este estudio se debe al tamaño nanométrico de los adsorbentes sintetizados, que ayuda a disminuir la trayectoria difusional y aumentar el área superficial por unidad de masa. Por lo tanto, la distancia que deben viajar las especies iónicas, desde el seno de la solución hacia los sitios activos, se reduce significativamente [124].

4.3.5.4.1. Modelos cinéticos de adsorción

Por medio de la aplicación de modelos cinéticos se puede estimar las velocidades de adsorción, conocer algunos parámetros cinéticos como la constante cinética, obtener la capacidad de carga en el equilibrio, sugerir los posibles mecanismos por los cuales los iones se adsorben en las nanopartículas, determinar algunas de las etapas limitantes, etc.

Dentro de los modelos cinéticos evaluados los de *pseudo* primer y segundo orden fueron los que mejor se ajustaron a los datos experimentales y permitieron interpretar de manera más representativa el comportamiento de adsorción de estos iones lantánidos con las NPM-F. En estos modelos el prefijo *pseudo* engloba parámetros químicos, físicos y fenómenos de transporte, entre otros [131]. En general, estos modelos han sido utilizados con éxito para dar cuenta del comportamiento de adsorción de metales con diferentes materiales adsorbentes [132].

a) Modelos de *pseudo* primer orden

El modelo de *pseudo* primer orden o de Lagergren [133], se expresa matemáticamente por la Ecuación (39),

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (39)$$

Considerando al adsorbente inicialmente libre de soluto, es decir, bajo las condiciones de contorno $t=0$ con $q_t=0$ y $t=t$ con $q_t=q_t$, adquiere la forma integrada dada por la Ecuación (40).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (40)$$

Donde k_1 es la constante cinética de adsorción en min^{-1} , t el tiempo en minutos y q_e y q_t las capacidades de carga al equilibrio y al tiempo t , respectivamente. Este modelo considera la difusión del adsorbato, desde el seno de la solución hasta la interfase sólido-líquido, con una fuerza impulsora ΔC causante del proceso. Es decir, cuando los datos experimentales se ajustan a este modelo, se dice que el mecanismo de adsorción está gobernado por difusión.

b) Modelo de *pseudo* segundo orden

En el modelo de *pseudo* segundo orden o modelo de Ho [133], dado por la Ecuación (41), se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios de adsorción vacantes en el adsorbente ($q_e - q_t$), que a su vez depende tanto de la cantidad de adsorbente utilizado como de la concentración inicial del adsorbato.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (41)$$

La forma integrada de la ecuación (41), bajo las mismas condiciones de contorno que en el modelo de Lagergren, se representa mediante la Ecuación (42)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (42)$$

Donde k_2 es la constante cinética de adsorción en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. En este modelo se asume que el término $k_2 q_e^2$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) representa la velocidad de adsorción inicial (v_0).

Cuando los datos experimentales se ajustan a este modelo se puede asumir que la adsorción se produce principalmente mediante quimiadsorción, cuyo tipo de enlace puede ser covalente, iónico o mixto [134]. El tratamiento de los datos experimentales con las ecuaciones (40) y (42) se realizó mediante el método de iteración, utilizando un programa computacional adecuado, que permite obtener los parámetros cinéticos q_e y k . La validación de ambos modelos se realiza utilizando los siguientes parámetros estadísticos: coeficiente de determinación (R^2), usado para evaluar la correlación de los datos experimentales con el modelo, y chi-cuadrado (χ^2), que se utiliza para evaluar el error residual. La selección del modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales se basa en aquel que genere un R^2 cercano a 1 y un χ^2 cercano a cero. En la Tabla (27) se presentan los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos.

Tabla 27. Parámetros cinéticos y estadísticos estimados por los modelos cinéticos de adsorción.

Adsorbente	Ln ⁺³	<i>Pseudo primer orden</i>				<i>Pseudo segundo orden</i>			
		q _e mg _{Ln} /g _{NPM}	k ₁ min ⁻¹	R ²	χ ²	q _e mg _{Ln} /g _{NPM}	k ₂ g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	R ²	χ ²
NPM-C272	La	5,5	0,63	0,933	0,219	5,8	0,18	0,976	0,079
	Ce	5,4	0,29	0,986	0,056	5,9	0,07	0,990	0,038
	Pr	4,9	0,61	0,898	0,286	5,2	0,20	0,955	0,127
	Nd	4,5	1,02	0,948	0,101	4,7	0,39	0,978	0,043
	Sm	4,7	1,55	0,975	0,055	4,8	0,73	0,985	0,033
NPM-C301	La	7,1	0,98	0,988	0,066	7,2	0,49	0,991	0,049
	Ce	5,9	1,01	0,993	0,025	6,0	0,89	0,991	0,034
	Pr	6,3	2,13	0,995	0,024	6,3	0,83	0,994	0,022
	Nd	5,2	1,07	0,983	0,053	5,3	0,82	0,984	0,049
	Sm	4,6	1,32	0,982	0,039	4,7	0,60	0,985	0,031
NPM-D2PA	La	8,4	0,59	0,995	0,035	8,4	0,44	0,994	0,044
	Ce	8,4	2,09	0,965	0,228	8,6	0,56	0,980	0,128
	Pr	7,7	1,38	0,991	0,065	7,7	0,86	0,991	0,069
	Nd	6,2	1,35	0,989	0,041	6,3	0,51	0,978	0,086
	Sm	6,4	0,95	0,931	0,275	6,7	0,25	0,971	0,115

En la Tabla (27), se observan valores de R² entre 0,898- 0,995 para el modelo de *pseudo* primer orden, entre 0,955-0,994 para el modelo de *pseudo* segundo orden y valores de χ²<1. Estos datos indican que ambos modelos se ajustan de forma adecuada y similar a los datos experimentales, revelando la complejidad del proceso de adsorción y la dificultad para definir el proceso de adsorción por medio de un único mecanismo de adsorción.

En general, los modelos estiman capacidades de carga en el equilibrio entre 4,5-5,5mg_{Ln}/g_{NPM} para NPM-C272, entre 4,6-7,1 mg_{Ln}/g_{NPM} para las NPM-C301, mientras que con NPM-D2PA se obtienen capacidades de carga un poco mayores entre 6,2-8,4 mg_{Ln}/g_{NPM}.

Con respecto a las constantes cinéticas estimadas por cada modelo se observa que sus valores no permiten establecer una tendencia clara, con respecto a la dinámica de adsorción de los iones con los tres adsorbentes, ya que en cada modelo su valor es similar.

Para explicar el hecho que ambos modelos cinéticos en conjunto puedan describir el mecanismo de adsorción de los cinco iones en estudio sobre las NPM-F. Algunos investigadores como Azizian (2004) [135], han determinado de forma teórica y experimental que el proceso de adsorción, para un mismo sistema (adsorbato-adsorbente), puede ser descrito por ambos modelos en ciertas condiciones experimentales. Por ejemplo, cuando la concentración inicial del adsorbato es alta, en

relación a los sitios activos disponibles en el adsorbente, el proceso de adsorción obedece una cinética de *pseudo* primer orden y cuando la concentración inicial es comparable a la cantidad de sitios activos, el proceso de adsorción es descrito mejor por el modelo de *pseudo* segundo orden. Tomando en cuenta estas consideraciones, en este estudio es posible sugerir que el comportamiento de adsorción observado se rige por un modelo tipo mixto. De esta forma se puede postular que, en primer lugar, se produce el llenado de la capa adyacente a la superficie, donde participan simultáneamente el adsorbato y el adsorbente, mediante una cinética de *pseudo* segundo orden. Posteriormente, una vez saturada la zona adyacente a la superficie, los iones lantánidos comienzan a adsorberse en varias capas, a través de una cinética de *pseudo* primer orden formando una capa difusa. De este modo, se obtendría primero una capa quimiadsorbida y luego una multicapa fisiadsorbida cumpliendo con el comportamiento mixto propuesto. A partir del modelo de *pseudo* segundo orden se estimaron las velocidades iniciales de adsorción, presentadas en la Tabla (28).

Tabla 28. Velocidades iniciales (v_0) de adsorción para el modelo de *pseudo* segundo orden.

	v_0 (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)		
Ln ⁺³	NPM-C272	NPM-C301	NPM-D2PA
La ⁺³	6,0	25,3	31,6
Ce ⁺³	2,5	31,7	41,8
Pr ⁺³	5,2	32,9	50,9
Nd ⁺³	8,4	22,8	20,3
Sm ⁺³	16,8	13,4	11,0

En la Tabla (28) se observa que las velocidades iniciales de adsorción son más altas con NPM-D2PA y NPM-C301 y más bajas con NPM-C272, a excepción con el ion Sm⁺³. Esto explica que los equilibrios de adsorción se logren a los 5 min con NPM-D2PA y NPM-C301 y a los 10 min para NPM-C272, aproximadamente.

4.3.5.5. Equilibrio de adsorción

Una variable que es importante estudiar en los procesos de equilibrio de adsorción es el efecto de la concentración inicial del adsorbato, donde se espera que, al aumentar la concentración inicial del ion, también aumente su cantidad adsorbida al equilibrio (q_e) hasta un valor límite o de

saturación, conocido como capacidad de máxima adsorción (q_{me}). Con el objeto de conocer estos valores de capacidad máxima de adsorción, para cada uno de los materiales adsorbentes, se realizaron experimentos de adsorción en *batch* con los cinco iones lantánidos y los tres tipos de adsorbentes durante un tiempo suficiente para lograr el equilibrio adsorción (30 minutos). En estos experimentos de adsorción se utilizaron alimentaciones monometálicas, ajustadas a pH 4, en un rango de concentraciones entre 14 ppm (0,1mM aprox.) y 170 ppm (1,2 mM aprox.), un volumen de alimentación de 100 mL y una masa de nanopartículas de 250 mg aprox. (dosis de 2,5 g_{NPM}/L). Las capacidades de carga obtenidas se presentan en las Figuras (62), (63) y (64).

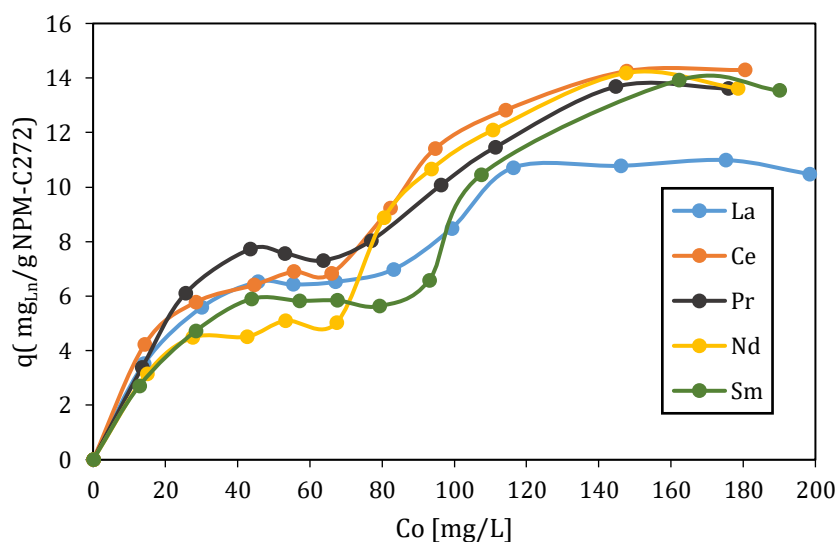


Figura 62. Capacidades de carga en el equilibrio para las NPM-C272.

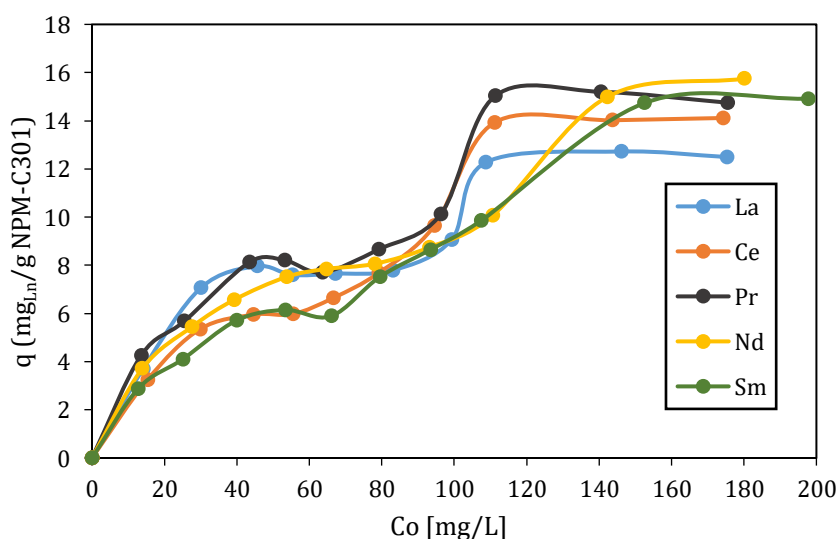


Figura 63. Capacidades de carga en el equilibrio para las NPM-C301.

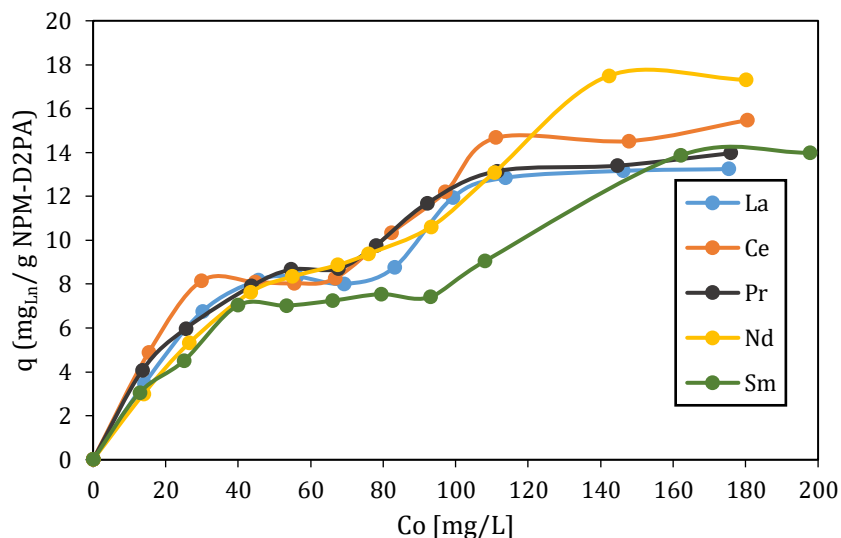


Figura 64. Capacidades de carga en el equilibrio para las NPM-D2PA.

En las Figuras (62), (63) y (64) se puede observar que el comportamiento de adsorción es similar para los tres tipos de NPM-F, con CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, con una tendencia de forma sigmoide. En todas las curvas de adsorción se observa una primera sección de saturación entre 30 y 90 ppm aproximadamente, con valores de capacidad de carga máxima entre 4 y 9 mg/g_{NPM}. Así mismo, una segunda sección de saturación a concentraciones mayores a 90 ppm, aproximadamente, alcanzando capacidades de carga máxima entre 14 mg/g_{NPM} y 17,5 mg/g_{NPM}. Según una clasificación de IUPAC existen al menos cinco tipos de isothermas importantes que describen comportamientos de adsorción, donde destacan las isothermas de tipo II (aplicada a casos de concentraciones bajas y medias) y las de tipo IV (para casos de concentraciones medias y altas) presentadas en la Figura (65) [136].

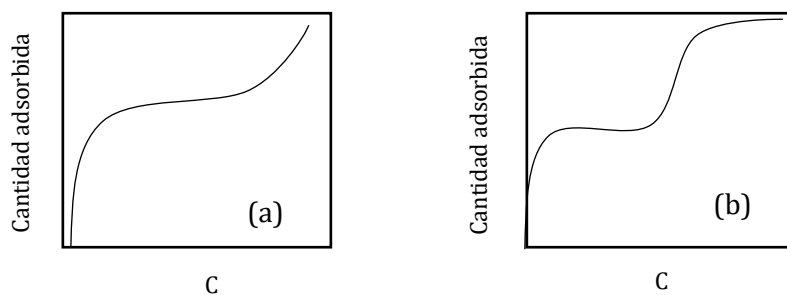


Figura 65. Isothermas de adsorción (a) tipo II y (b) tipo IV.

En la primera sección de una isoterma de tipo II (Figura 65(a)), para concentraciones bajas e intermedias, se aprecia un comportamiento que guarda similitud con la formación de una monocapa de adsorción, pero a concentraciones mayores el comportamiento se asemeja a la formación de multicapas.

Por otro lado, en las isotermas de tipo IV (Figura 65(b)), se observa el mismo comportamiento de adsorción a concentraciones bajas e intermedias que en la isoterma tipo II. Sin embargo, a concentraciones intermedias a altas, se presenta un incremento de la cantidad adsorbida hasta a una segunda sección de saturación. Este tipo de isotermas es distintivo de sólidos mesoporosos, donde el mecanismo de adsorción inicial comienza por una adsorción superficial generando una monocapa y una vez que la superficie del adsorbente está saturada, la cantidad adsorbida comienza a aumentar mediante un mecanismo de condensación capilar en los mesoporos del material, formando multicapas, hasta producirse la saturación de estos poros.

Algunos investigadores han informado que por el método de co-precipitación de magnetita, que es el método de síntesis utilizado en esta investigación, se obtiene un adsorbente de magnetita de naturaleza mesoporosa con diámetros de poro entre 2 nm y 50 nm [123,137], donde los mesoporos se producen como producto de la formación de aglomerados estables. Todo esto sugiere que los tres tipos de NPM sintetizadas podrían ser adsorbentes que presentan un comportamiento como sólidos mesoporos, lo que explicaría la forma característica de la isoterma de adsorción obtenida.

4.3.5.5.1. Modelos de equilibrio de adsorción

Con el objeto de aplicar diferentes modelos de equilibrio de adsorción, los datos obtenidos en esta sección 4.3.5.5. se expresan como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa (q_e) en función de la concentración del soluto en solución (C_e), ambas obtenidas al equilibrio. Las representaciones gráficas de estas curvas, cuando son realizadas a temperatura constante, reciben el nombre de isotermas de adsorción. La forma de la isoterma de adsorción entrega información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato, tales como adsorción en mono o multicapa, como también parámetros energéticos de los sitios de adsorción, entre otros.

Generalmente los modelos de equilibrio de adsorción representan muy bien los procesos de adsorción en monocapa, pero se van complejizando en la medida que la adsorción ocurre mediante multicapas u otros mecanismos. Comúnmente la adsorción en monocapa se asocia a la quimiadsorción y a la de multicapas a una adsorción cooperativa entre quimiadsorción y fisiadsorción. Por este motivo, sólo se obtuvieron las isotermas de adsorción de los iones lantánidos considerando concentraciones iniciales entre 0 y 90 ppm, que abarca la primera sección de la Figura 65 (a) y (b).

Entre los de modelos de adsorción aplicados a los datos experimentales obtenidos en esta Tesis, se encuentran aquellos que tienen un fundamento teórico, como el de Langmuir, otros una base empírica como Freundlich y Temkin, y otros que son mixtos como el de Sips [138, 139].

En términos generales, el modelo de Langmuir se define como un modelo teórico ideal para superficies energéticamente homogéneas, donde sólo un soluto puede ser absorbido en un sitio, permitiendo únicamente la formación de una monocapa. Además, el modelo considera que el adsorbato no interacciona con otros solutos adsorbidos ni migra por la superficie del adsorbente[139]

El modelo de Freundlich tiene un origen empírico y representa el proceso de adsorción no ideal y reversible, que no está limitado a la adsorción en monocapa, pudiendo ser aplicado a la adsorción en multicapas. Este modelo toma en consideración distribuciones no uniformes de calores de adsorción sobre superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por interacciones fuertes y que esta fuerza disminuye con el grado de recubrimiento [138].

El modelo de Sips considera una mezcla de los aspectos teóricos del modelo de Langmuir y aquellos empíricos del modelo de Freundlich [140], con la finalidad de explicar un comportamiento combinado de adsorción por medio de la formación de una monocapa (en una cantidad finita de adsorbato) y de multicapas.

El modelo de Temkin toma en cuenta todas las interacciones del adsorbente con el adsorbato en su conjunto completo, con una distribución normal de energías de enlace en la primera capa de adsorción (monocapa) hasta una energía máxima de unión. Así mismo, supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento [139]. Si bien este modelo ha sido usado para predecir isotermas de adsorción en fase gaseosa también se ha utilizado en fase líquida para la adsorción de iones metálicos pesados [141].

En el Anexo (1), se presenta el ajuste de los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich, Sips y Temkin, mediante las isotermas de adsorción para los tres adsorbentes con los cinco iones lantánidos. Estos ajustes se realizaron por medio de un software analítico que entrega los parámetros R^2 y χ^2 , los cuales fueron utilizados como criterios de la bondad del ajuste. Como resultado de este análisis se obtuvieron coeficientes de correlación (R^2) entre 0,911 y 0,999, mientras que los valores de chi-cuadrado (χ^2) entre 0,98-0,023 para el modelo de Langmuir, entre 0,815 y 0,034 para el de Freundlich, entre 0,41 y 0,009 para el de Sips y entre 0,61 y 0,018 para el de Temkin. Estos parámetros indican un ajuste adecuado de estos cuatro modelos, demostrando que pueden ser utilizados complementariamente para explicar la adsorción en el equilibrio de los iones lantánidos sobre las NPM. De esta forma la adsorción de los iones puede representarse

mediante la formación de una monocapa y que una vez alcanzada la cobertura total de los sitios de adsorción se adsorben otras capas mediante interacciones más débiles, lo que determina que el sistema sea modelado tanto por las isotermas de Langmuir, Freundlich o sus derivaciones, dependiendo de las concentraciones iniciales de los iones.

a) Modelo de Langmuir

El modelo es representado matemáticamente por la Ecuación (43).

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (43)$$

Donde q_{mL} es la capacidad de carga máxima en mg/g_{NPM}, K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad entre el material adsorbente y el adsorbato en L/mg. La característica esencial del modelo es que puede ser expresado en términos de una constante adimensional llamada factor de separación R_L [139], determinada por la Ecuación (44).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (44)$$

Donde C_0 es la concentración inicial en la alimentación en mg/L. El valor de este parámetro R_L indica si la adsorción es irreversible ($R_L=0$), es favorable ($0 < R_L < 1$), es lineal ($R_L=1$), o desfavorable ($R_L > 1$).

Usualmente el parámetro K_L (L/mol) es usado para calcular el cambio de energía libre del proceso de adsorción (ΔG°), que indica el grado de espontaneidad, considerando que las moléculas de soluto que se adsorben en la superficie desplazan la misma cantidad de moléculas de agua que están adsorbidas inicialmente. El cálculo de ΔG° de adsorción en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ se realiza por medio de la Ecuación (45) [142].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sol}} \cdot K_L) \quad (45)$$

Donde $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sol}}$ es la actividad del agua pura $55,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, R la constante de los gases ($8,314 \text{ J/mol K}$) y T la temperatura en escala absoluta (K). En la Tabla 11 se presentan los parámetros de equilibrio y la energía libre de adsorción estimados por el modelo de Langmuir.

Tabla 29. Capacidad de carga máxima experimental y parámetros de equilibrio estimados por el modelo de Langmuir.

	NPM-C272					NPM-C301					NPM-D2PA				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
q_{me}	6,6	6,7	7,7	4,8	6,0	7,6	6,3	8,2	8,0	5,9	8,3	8,1	8,7	8,9	7,3
q_{mL}	7,4	7,0	9,0	5,4	6,8	8,9	7,3	9,2	9,6	7,1	9,8	8,9	9,8	11,7	8,9
K_L	0,20	0,50	0,15	0,24	0,13	0,18	0,17	0,20	0,10	0,13	0,15	0,40	0,18	0,07	0,09
ΔG°	-35,3	-37,6	-34,6	-35,8	-34,4	-35,1	-35,0	-35,3	-33,7	-34,5	-34,6	-36,5	-35,1	-32,9	-33,8

Los valores de capacidad de carga máxima presentados en la Tabla (29), q_{me} (experimental) y q_{mL} (estimado), indican que aquellos valores experimentales son menores que los estimados por el modelo. Esta sobrevaloración se debe a que el modelo teórico considera que toda la superficie del material adsorbente está constituida por sitios disponibles de adsorción.

Adicionalmente, los valores de K_L obtenidos indican que las nanopartículas NPM-C272 y las NPM-D2PA presentan una mayor afinidad por el ion cerio, mientras que las NPM-C301 por el ion praseodimio. Además, los valores RL calculados entre 0-1, confirmarían que la adsorción de los 5 iones es favorable con los tres materiales adsorbentes.

Del mismo modo, los valores negativos de ΔG° revelan que el proceso de adsorción de los cinco iones lantánidos con los tres tipos de adsorbentes, a 25°C, es espontáneo en todos los casos. En términos generales, cuando el cambio de energía libre de adsorción se encuentra entre 0 y -20 KJ·mol⁻¹, indica que la adsorción es de tipo físico (fisiadsorción), mientras que entre -80 y -400 KJ·mol⁻¹ es de tipo químico (quimiadsorción). Sin embargo, cuando ΔG° se encuentra en un rango intermedio, como sucedió en este estudio (32 y -37 KJ·mol⁻¹), indica que la adsorción de los iones lantánidos es de tipo mixto y se vincula a mecanismos de adsorción por intercambio iónico y/o formación de pares iónicos [143].

b) Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich se expresa por la Ecuación (46).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f} \quad (46)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich, que se relaciona con la capacidad de adsorción relativa del adsorbente en L^{n_f} mg^{1-n_f} g⁻¹; n_f está relacionada con la intensidad de la adsorción y la heterogeneidad del sistema de adsorción.

En este modelo cuando la razón $1/n_f$ se encuentra en el rango de 0 a 1, se asume que la adsorción es favorable. Además, cuando este valor se acerca a 0 indica que la superficie es más heterogénea y que cuando se aproxima al valor 1 que la superficie es más homogénea, con predominancia de una adsorción de tipo químico. Por otro lado, si $1/n_f$ es mayor que 1 indica que la adsorción es menos favorable, donde el sistema adsorbente-adsorbato es más heterogéneo y el proceso de adsorción es cooperativo [138].

Si bien, los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 obtenidos con el modelo de Freundlich fueron aceptables, la forma del modelo imposibilita estimar la capacidad de carga máxima del adsorbente. Considerando que el modelo predice un comportamiento de adsorción mediante la formación de multicapas, cuyas isotermas no presentan una sección que corresponda a la saturación del adsorbente. Los valores de los parámetros K_F y $1/n_f$ obtenidos con el modelo de Freundlich se presentan en la Tabla (30).

Tabla 30. Parámetros de equilibrio estimados por el modelo de Freundlich.

	NPM-C272					NPM-C301					NPM-D2PA				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
K_F	2,8	3,7	2,9	2,4	2,2	3,4	2,5	3,4	2,4	2,0	3,1	4,7	3,1	2,0	1,9
$1/n_f$	0,23	0,17	0,26	0,19	0,26	0,22	0,26	0,24	0,31	0,30	0,26	0,16	0,29	0,39	0,34

En la Tabla (30) se observa que los valores de K_F son similares para los tres adsorbentes con los 5 iones estudiados, pero con valores algo menores para el ion Nd y Sm, esto se debe a que en la mayoría de los casos estos iones se adsorben en menor medida. También se observa que los valores de $1/n_f$ se encuentran entre 0,16-0,39, lo que implica que la adsorción de los iones es favorable. Así mismo, como sus valores fueron menores a 0,5 se asume una predominancia de heterogeneidad en el sistema de adsorción, que puede atribuirse a la superficie y/o al adsorbato.

c) Modelo de Sips

El modelo de Sips conocido como la isoterma de Langmuir-Freundlich se define en la Ecuación (47).

$$q_e = \frac{q_{ms}K_S C_e^{1/n_s}}{1 + K_S C_e^{1/n_s}} \quad (47)$$

Donde q_{ms} es la adsorción máxima estimada por el modelo en $mg \cdot g^{-1}$; K_S es la constante de Sips en $L^{1/n_S} mg^{-1/n_S}$; n_S está relacionada con la intensidad de la adsorción y la heterogeneidad del sistema de adsorción.

Cuando los valores de $1/n_S$ son cercanos o iguales a unidad el modelo se comporta como el modelo de Langmuir, mientras que, a bajas concentraciones o cuando K_S tiende a cero adquiere importancia el comportamiento de tipo Freundlich.

Con el modelo de Sips también se puede obtener el parámetro de equilibrio adimensional R_S con la Ecuación (48) y su valor tiene el mismo significado que en el modelo de Langmuir. Donde C_0 es la concentración inicial en la alimentación en mg/L , el valor de este parámetro R_S indica si la adsorción es irreversible ($R_S=0$), es favorable ($0 < R_S < 1$), es lineal ($R_S=1$), o desfavorable ($R_S > 1$).

$$R_S = \frac{1}{1 + K_S C_0^{1/n_S}} \quad (48)$$

En la Tabla (31), se presentan los parámetros de equilibrio obtenidos por el modelo de Sips (q_{ms} , K_S y n_S).

Tabla 31. Parámetros de equilibrio estimados por el modelo de Sips.

	NPM-C272					NPM-C301					NPM-D2PA				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
q_{me}	6,6	6,7	7,7	4,8	6,0	7,6	6,3	8,2	8,0	5,9	8,3	8,1	8,7	8,9	7,3
q_{ms}	7,3	8,6	7,8	5,1	5,9	7,9	6,5	9,5	12,3	7,3	8,5	8,3	11,4	10,2	9,1
K_S	0,18	0,57	0,02	0,11	0,01	0,01	0,06	0,22	0,14	0,14	0,03	0,15	0,21	0,04	0,09
$1/n_S$	1,08	0,50	2,25	1,48	2,17	2,76	1,73	0,91	0,65	0,94	2,08	1,70	0,73	1,36	0,96

En la Tabla (31) se observa que las capacidades de carga máxima estimadas por modelo (q_{ms}) son levemente mayores a la capacidad de carga máxima experimental (q_{me}), pero más cercanos que los estimados por el modelo de Langmuir. Adicionalmente, se observa que la constante de afinidad del modelo K_S en la mayoría de los casos toma valores cercanos a cero, lo que indica que a bajas concentraciones la adsorción de los iones es descrita de mejor manera por el modelo de Freundlich. Por otro lado, los valores de R_S calculados fueron en todos los casos menores a 1, lo que confirma que la adsorción de los 5 iones es favorable con los tres adsorbentes. En la Tabla (31) se observa que el parámetro $1/n_S$ adquiere valores entre 0,5 y 2,8, aproximadamente, lo que indica que la adsorción de los iones ocurre bajo un proceso cooperativo, que podría ocurrir mediante mecanismos combinados de quimiadsorción y fisiadsorción, formando monocapas y multicapas del adsorbato [122,138].

d) Modelo de Temkin

Este modelo está representado por la Ecuación (49).

$$q_e = B_T \times \ln(A_T C_e) \quad (49)$$

Donde $B_T = RT/b_T$, b_T es la constante de Temkin relacionada a la variación del calor de adsorción en $(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$, R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J/mol K}$) y T es la temperatura absoluta (K). A_T es la constante de enlace de equilibrio en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, correspondiente a la máxima energía de enlace. Adicionalmente, al igual que el modelo de Freundlich, el modelo de Temkin no logra generar isothermas que presenten una capacidad límite de adsorción, por lo que a concentración infinita las capacidades de carga también tienden al infinito. Sin embargo, el modelo es útil para predecir algunos parámetros energéticos de adsorción, tales como b_T y A_T , que dan cuenta de la afinidad del adsorbente por los iones lantánidos estudiados. Estos parámetros se presentan en la Tabla (32).

Tabla 32. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Temkin.

	NPM-C272					NPM-C301					NPM-D2PA				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
b_T	1,91	2,63	1,41	3,00	1,85	1,57	1,78	1,52	1,29	1,72	1,29	2,07	1,3	0,92	1,32
A_T	3,90	3,76	1,92	1,29	1,66	3,42	2,49	3,70	1,26	1,56	1,91	2,49	2,41	0,62	0,92

Dado que los valores del parámetro energético de adsorción b_T en todos los casos es positivo, encontrándose entre 0,9 y 3, indica que la adsorción de los iones lantánidos con las NPM funcionalizadas es de tipo exotérmica [144]. Adicionalmente, los valores de A_T corresponden a la constante de enlace máxima para cada sistema Ln-NPM. Considerando que la energía de adsorción va disminuyendo con el grado de recubrimiento del adsorbente, el valor de A_T estaría relacionado con las interacciones de los primeros iones adsorbidos en la superficie del adsorbente. Es decir, entre más grande es este valor A_T mayor es la afinidad del adsorbente por del adsorbato en la primera capa de adsorción. En la Tabla (32) se observa que A_T es máxima en la adsorción de La y Ce con NPM-C272, mientras que con NPM-C301 y NPM.D2PA los valores máximos se obtienen con La, Ce y Pr.

A partir del análisis de los cuatro modelos de equilibrio utilizados, se determinó con el modelo de Langmuir que la adsorción de los iones es espontánea y similar entre ellos. Adicionalmente, con el modelo de Freundlich se estableció que el sistema de adsorción adsorbato-adsorbente presenta

un grado significativo de heterogeneidad y que la adsorción de los iones también puede establecerse mediante multicapas. Por otro lado, con el modelo de Sips se obtuvieron K_s muy cercanos a cero lo que sugiere un comportamiento de adsorción tipo Freundlich a concentraciones bajas y valores $1/n_s$ que indican un comportamiento de adsorción cooperativo a concentraciones altas de los iones. Estos valores demuestran que el mecanismo de adsorción de los iones es complejo y puede ser explicado tanto por modelos de monocapa, como por modelos de multicapas, corroborando un mecanismo adsorción mixto. Finalmente, con el modelo de Temkin se establece que la adsorción de los iones libera calor y que los adsorbentes, en la primera capa de adsorción, presentan una tendencia de mayor afinidad con los iones más livianos de la serie estudiada.

4.3.6. Estudios de adsorción-desorción y reutilización NPM funcionalizadas.

Para la aplicabilidad práctica y a gran escala del adsorbente sintetizado es muy importante lograr la desorción de los iones metálicos adsorbidos, de modo que, el adsorbente pueda ser reutilizado de nuevo en una nueva etapa de adsorción. La regeneración de sus sitios activos permite reducir los costos del proceso de adsorción, potenciando su utilización en repetidos ciclos de adsorción-desorción y proyectando su uso particularmente en aplicaciones industriales. El proceso de desorción implica vencer las fuerzas que mantienen a los iones adheridos a la interfase sólido-líquido, las cuales dependen del tipo de adsorción comprometido en el proceso.

En este estudio se consideró que la interacción más fuerte del sistema adsorbato-adsorbente es la reacción química interfacial, entre los extractantes organofosforados con los cationes lantánidos. De esta forma, para lograr la liberación de los iones lantánidos desde las NPM, se propuso una solución acuosa de pH ácido como agente removedor o *stripping*. Ya que, de esta forma se provocaría el intercambio iónico de los lantánidos por protones, permitiendo regenerar los sitios de adsorción y liberar los cationes hacia el seno de la fase acuosa, tal como se presenta en la Ecuación (50).



Donde NPM-[RX]Ln^{+3} representa a las nanopartículas funcionalizadas cargadas con los iones metálicos, Ln^{+3} representa los iones lantánidos removidos desde la superficie mediante un mecanismo de intercambio iónico y NPM-[RX]H^+ las nanopartículas con los extractantes protonados (CYANEX 272, D2EHPA y CYANEX 301).

La eficiencia de remoción de los iones lantánidos desde las nanopartículas cargadas se evaluó mediante el porcentaje de desorción del metal, Ecuación (51).

$$\%D = \frac{C_{\text{strip}} \cdot V_{\text{strip}}}{(C_{\text{ali}} - C_{\text{ref}}) \cdot V_{\text{ali}}} \times 100 \quad (51)$$

Donde %D es el porcentaje de desorción y C_{ali} , C_{ref} y C_{strip} las concentraciones en la solución de alimentación, en la fase acuosa agotada y en la solución de remoción, en mg/L, respectivamente. Así mismo, V_{strip} y V_{ali} representan los volúmenes de la solución de remoción y de alimentación, en L.

4.3.6.1. Experimentos de desorción con diferentes medios de remoción.

Se realizaron experimentos de adsorción y posterior desorción, utilizando el ion lantano como sorbato, donde siempre se contactaron 250 mg de nanopartículas funcionalizadas con soluciones de alimentación y de remoción, tal como se presenta en la Tabla (33). Se utilizaron como agente de remoción ocho tipos de soluciones ácidas, en un rango de pH entre 2 y 3,5, dado que a valores de pH menores las NPM funcionalizadas experimentan degradaciones importantes, tal como se presentó en la sección 4.3.4.7.

Tabla 33. Condiciones experimentales experimentos de adsorción-desorción.

Variables experimentales	Adsorción Fase acuosa de alimentación	Desorción Fase acuosa de remoción
Volumen (mL)	100	50
[La] (ppm)	50	0
pH	4	2-3,5
Velocidad de agitación (rpm)	600	400
Tiempo de contacto(min)	30	15

Dentro de las soluciones remoción se utilizaron ácidos fuertes, ácidos débiles y agua. En el caso de las soluciones de ácidos débiles los valores de pH seleccionados coinciden con sus valores de pK_a , presentando un efecto *buffer* que amortigua los cambios de pH.

En la Tabla (34) se presentan los resultados obtenidos para los experimentos de desorción. En esta se detalla el porcentaje de lantano recuperado con las distintas fases acuosas de remoción.

Además, se presenta el porcentaje de ion hierro lixiviado producto de la degradación del adsorbente por la acción ácida del medio.

Tabla 34. Eficiencia de desorción de lantano con distintas fases líquidas de remoción.

Fase acuosa de remoción		% D La ⁺³ NPM-C272	% D La ⁺³ NPM-C301	% D La ⁺³ NPM-D2PA	% Fe lixiviado
pH 2	HCl	23,9	21,9	30,4	0,1
	HNO ₃	20,3	23,2	30,4	1,0
	H ₂ SO ₄	32,9	21,6	38,7	2,0
pH 2	ácido cloroacético	23,4	33,3	46,0	0,0
	ácido fosfórico	88,4	100,0	100,0	0,0
	ácido oxálico	NC	NC	NC	100,0
	ácido 2-cloropropiónico	33,5	36,5	39,5	0,0
pH 3-3,5	ácido cítrico	40,7	49,9	44,6	9,5
	ácido cloroacético	26,5	30,3	31,3	0,0
	ácido 2-cloropropiónico	30,0	33,2	38,0	0,0
	ácido fórmico	27,0	36,8	32,9	0,0
pH 4	H ₂ O	0	0	0	0
pH 5,6	H ₂ O	0	0	0	0

En la Tabla (34) se observa que no se detectó desorción de iones lantano cuando las nanopartículas cargadas fueron contactadas con agua destilada entre pH 4-5,6. Sin embargo, al utilizar soluciones de remoción con pH entre 2-3,5, se observan diferentes grados de desorción y en algunos casos degradación del material adsorbente. La degradación más importante de las partículas se observó en soluciones con ácido oxálico, debido a una reacción tipo redox catalizada por el ion oxalato [145]. En cambio, con las soluciones de ácidos fuertes de, HCl, HNO₃ y de H₂SO₄ a pH2, se obtuvieron degradaciones menores al 2 % y porcentajes de remoción entre el 20 % y el 39%. Sin embargo, el grado de desorción obtenido, indica que la concentración de H⁺ a pH 2 no es suficiente para remover la totalidad de los iones lantano adsorbidos en las NPM-F.

Por otro lado, la desorción de los iones lantano con las soluciones de remoción de ácidos débiles estuvo entre el 23 % y el 100 %. Dentro de estos agentes de remoción, destaca la eficiencia de desorción logradas con el ácido fosfórico a pH 2 (88,4 % y 100 %) y el ácido cítrico a pH 3 (40,7 % y 49,9 %). Sin embargo, el ácido cítrico produce que el 10% del hierro presente en la magnetita se solubilice, por lo tanto, esta solución no es adecuada para la etapa de desorción.

Finalmente, se determinó que la fase acuosa de remoción más apropiada es la solución de ácido fosfórico a pH 2, ya que genera los mejores rendimientos de desorción de los iones lantánidos

desde NPM cargadas, sin producir la degradación del adsorbente. El *buffer* de ácido fosfórico a pH 2 está constituido por una razón de 1:1 de su forma ácido fosfórico y fosfato diácido ($H_3PO_4/H_2PO_3^-$). Según datos obtenidos de especiación química de los iones lantánidos en medio fosfato a distintos pH, se estableció que, en las condiciones de concentración y pH estudiadas, la especie básica del ácido reaccionaría con los iones lantánidos, formando un complejo catiónico soluble en medio acuoso ($LaH_2PO_4^{+2}$) ($K_{eq, 25^\circ C}=10^{1,33}$) [146]. Por esta razón, la concentración de protones junto a la formación de este fuerte complejo, ayudarían a desplazar el equilibrio hacia la liberación de los iones desde los sitios de adsorción, hacia seno de la solución.

4.3.6.2. Estudios de reutilización de las nanopartículas en ciclos sucesivos

Para estudiar la reutilización de las nanopartículas funcionalizadas, se realizaron cuatro ciclos de adsorción-desorción, utilizando como adsorbente la misma cantidad inicial de NPM-F (250 mg), soluciones monometálicas de los 5 iones lantánidos livianos como fase acuosa de alimentación y como fase acuosa de remoción una solución *buffer* de ácido fosfórico a pH 2. Para los experimentos se mantuvieron constante las condiciones óptimas establecidas en cada etapa, presentes en la Tabla (35).

Tabla 35. Condiciones experimentales para la reutilización de las NPM.

	Adsorción	Desorción	Lavado
Variabes experimentales	Fase acuosa de alimentación	Fase acuosa de remoción	Fase acuosa de lavado
Volumen (mL)	100	50	50 (4 veces)
$[Ln]_0$ (ppm)	50	0	0
pH	4	2	5,6 y 4
Velocidad de agitación (rpm)	600	400	200
Tiempo de contacto (min)	30	15	2

En las Figuras 66, 67, 68, 69 y 70, se presentan los resultados de los estudios de adsorción (a), como capacidad de carga en mg_{Ln+3}/g_{NPM} , y de desorción (b), como porcentaje desorción, para los cuatro ciclos sucesivos de adsorción-desorción de los iones La, Ce, Pr, Nd y Sm.

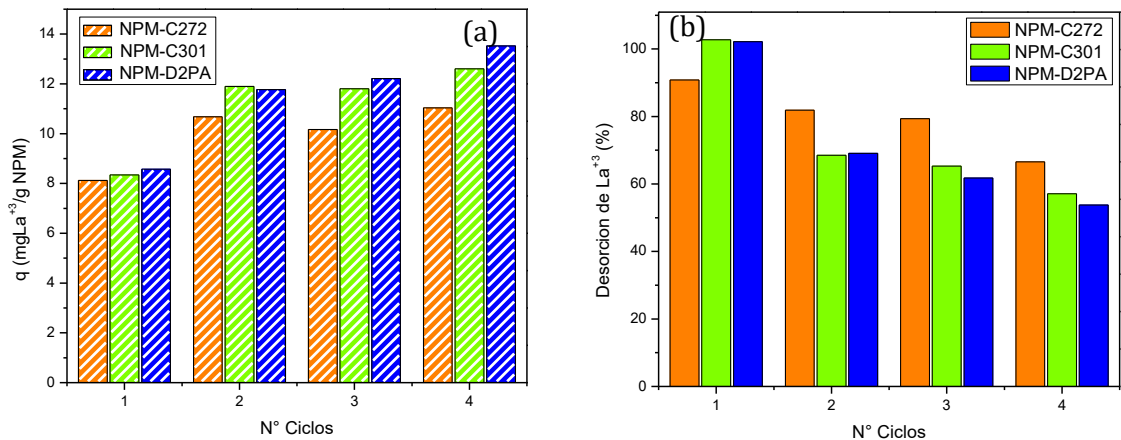


Figura 66. Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg_{La+3}/g_{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de La⁺³

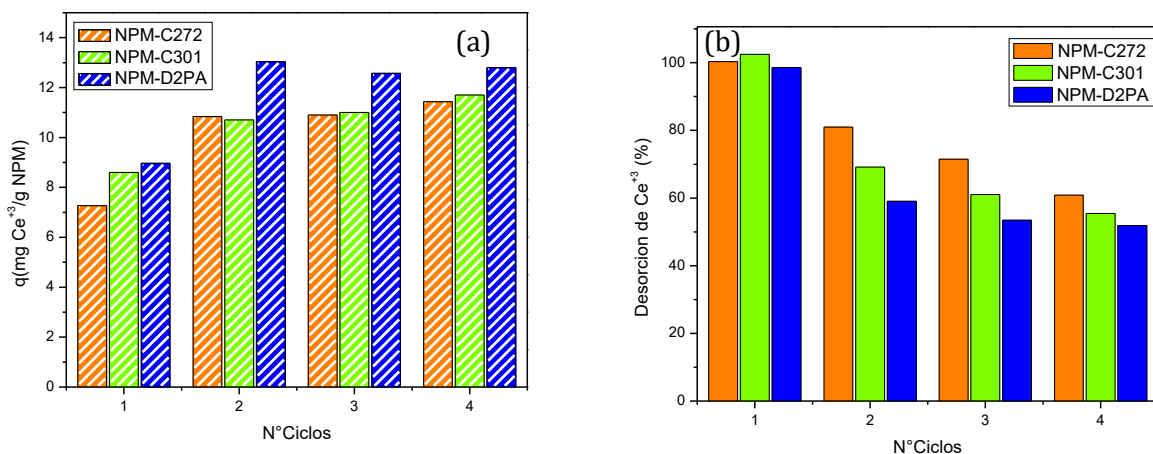


Figura 67. Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg_{Ce+3}/g_{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de Ce⁺³.

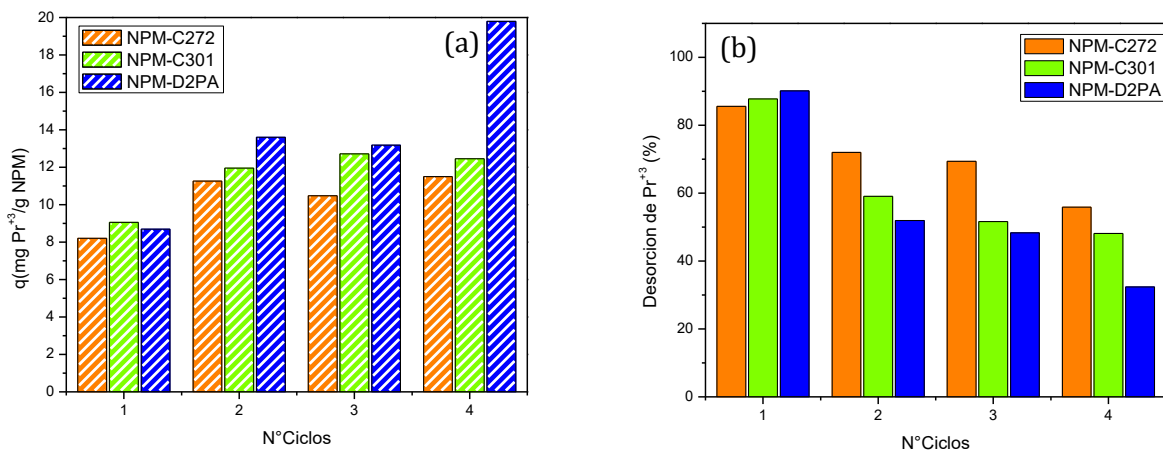


Figura 68. Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción (mg_{Pr+3}/g_{NPM}) y (b) Porcentaje de desorción de Pr⁺³.

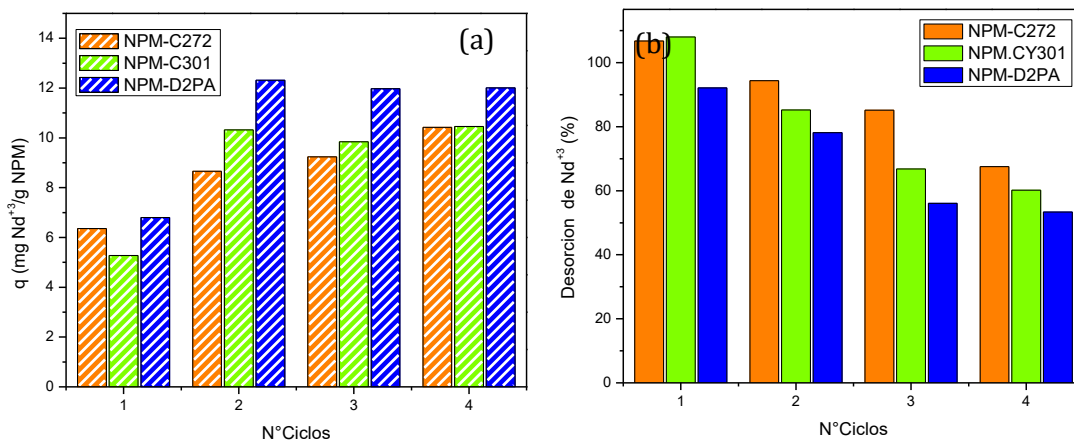


Figura 69. Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción ($\text{mg}_{\text{Nd}^{3+}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) y (b) Porcentaje de desorción de Nd^{3+} .

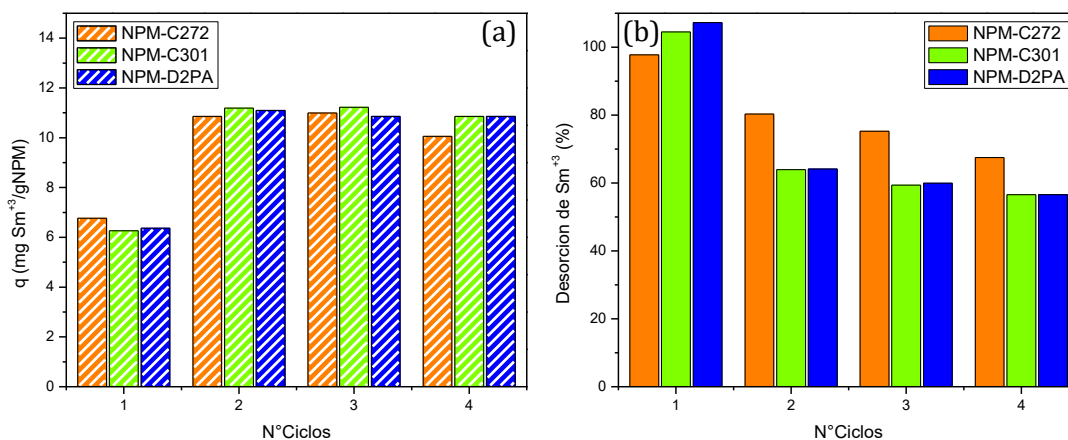


Figura 70. Estudio de reutilización de las NPM funcionalizadas en cuatro ciclos sucesivos: (a) Capacidad de adsorción ($\text{mg}_{\text{Sm}^{3+}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) y (b) Porcentaje de desorción de Sm^{3+} .

En las Figuras desde la (66) hasta la (70) se observa que las tres nanopartículas experimentan la adsorción y desorción de los cinco iones lantánidos en ciclos sucesivos, con una tendencia muy similar entre ellos.

Analizando solo los resultados de las etapas de adsorción Figuras (66-70(a)) se observa en todos los casos que en el primer ciclo se obtiene la menor capacidad de carga, logrando un valor promedio de 8 mg/g para La, Ce, Pr y de 6 mg/g para Nd y Sm. En el segundo ciclo la capacidad de carga en las tres NPM-F aumenta, logrando valores aproximados entre 8,7 y 11,3 mg/g para las NPM-C272, entre 10 y 12 mg/g para las NPM-C301 y entre 11 y 13,6 mg/g para NPM-D2PA. En general, en los ciclos posteriores las capacidades de carga se mantienen en valores cercanos a los obtenidos en el segundo ciclo.

En las etapas de desorción, Figuras (66-70(b)), se observa que la remoción de los iones lantánidos desde las distintas NPM-F cargadas presenta un comportamiento similar. La tendencia observada indica que la máxima eficiencia de desorción se logra en el primer ciclo, con valores entre un 85 % y un 100 %. Luego la eficiencia de remoción va disminuyendo con el número de ciclos, obteniendo porcentajes de desorción del orden del 32 % y el 67 %, según cada elemento y el material adsorbente utilizado.

El aumento observado en la capacidad de carga y la disminución del porcentaje de desorción de los iones, cuando se incrementa el número de ciclos de adsorción-desorción, indica claramente que el *buffer* de ácido fosfórico utilizado en el primer ciclo de remoción de los iones influye positivamente sobre la adsorción y negativamente en la desorción, en los ciclos posteriores.

Si bien, en la primera etapa de desorción la formación del complejo $\text{LnH}_2\text{PO}_4^{+2}$ ayuda a desplazar el equilibrio hacia la liberación de los iones desde los sitios de adsorción. Después, de esta primera etapa de desorción es posible que moléculas del ácido fosfórico y/o de su base conjugada quedaran adsorbidas en la superficie de las nanopartículas, a pesar de los lavados con agua destilada realizados entre cada ciclo. Esta adsorción parcial del agente de remoción en la superficie del material adsorbente podría haber aumentado el número de sitios activos de adsorción y el poder de retención de los iones lantánidos en las nanopartículas. Esto explicaría el aumento en la capacidad de carga y la disminución de la desorción, después del primer ciclo.

Finalmente, a partir del estudio de adsorción y desorción en ciclos sucesivos, ha quedado demostrado que las tres nanopartículas magnéticas sintetizadas en esta Tesis pueden ser reutilizadas en sucesivas etapas adsorción-desorción al menos hasta cuatro ciclos, permitiendo la recolección de iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas.

En conclusión, la utilización de nanopartículas magnéticas funcionalizadas con moléculas que poseen grupos fosforados terminales, como CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, permitió desarrollar una metodología, con bases en los principios de la nano-hidrometalurgia, apta para la separación de los iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas. La metodología de separación propuesta destaca por: desarrollarse en ausencia de solvente orgánico, disminuir el consumo de extractante orgánico y facilitar en términos operacionales la recolección del adsorbente del medio trabajo.

4.4. CONCLUSIONES (RESUMEN)

I) Síntesis y caracterización de las NPM funcionalizadas

- Se determinó que los adsorbentes sintetizados están constituidos por nanopartículas que presentan una morfología de tendencia esférica, con buena monodispersidad y diámetros promedio alrededor de 7 nm.
- Por medio de los análisis magnéticos se comprobó que las nanopartículas poseen un evidente comportamiento superparamagnético con valores de magnetización de saturación suficientes para responder a un campo magnético externo, permitiendo el colapso de estas al acercarse un imán y la re-dispersión al alejarlo.
- Se confirmó que el material adsorbente presenta una estructura tipo composito *core-shell*, con un núcleo (*core*) de magnetita y una cubierta (*shell*) formada por dos capas de moléculas orgánicas, con un espesor total alrededor de 1 nm que equivale al 15 % de la masa del adsorbente, aproximadamente.
- Se comprobó que la primera capa de cobertura de las partículas presenta propiedades hidrofóbicas debido a la quimiadsorción de moléculas de oleato a la superficie de la magnetita y que en una segunda capa se encontrarían las moléculas de extractantes fisiadsorbidas cambiando la polaridad superficial de las partículas a hidrofílicas.
- Se determinó que el PIE y PCC, para las tres nanopartículas fueron similares y cercanos a 3, indicando que a pH mayores a 3 las NPM funcionalizadas poseen una superficie cargada negativamente, favoreciendo la adsorción de los iones Ln.
- Se estableció que el pH mínimo de trabajo con estos adsorbentes no puede ser menor a 2, ya que experimentan degradaciones importantes.

II) Adsorción de los iones lantánidos

- Se estableció que el pH 4 es el más adecuado para la adsorción de iones lantánidos sobre las nanopartículas, dado a la estabilidad coloidal moderada y a los valores de capacidad de carga obtenidos.
- Se determinó que el incremento de la fuerza iónica tiene un efecto negativo, tanto en la estabilidad coloidal de las NPM en suspensión, como en la capacidad de absorción de las NPM.

- Se confirmó que los iones lantánidos se adsorben en las tres NPM funcionalizadas con cinéticas de adsorción considerablemente rápida, logrando el equilibrio de adsorción en la mayoría de los casos entre 5 y 10 min.
- Se comprobó que los modelos cinéticos de *pseudo* primer y *pseudo* segundo orden se ajustan de forma adecuada y similar a los datos experimentales, indicando que el comportamiento de adsorción de los lantánidos con las NPM funcionalizadas se rige por un modelo mixto, gobernado tanto por la difusión de los iones desde el seno de la solución hasta la interfase solido-liquido, como por la reacción química de adsorción interfacial.
- Se evidenció que la capacidad de adsorción lograda con los iones más livianos (La, Ce, Pr) es mayor, que aquella alcanzada con los iones más pesados de la serie (Nd, Sm). Del mismo modo se obtuvieron capacidad de carga máxima más altas con NPM-D2EPA, en menor medida con NPM-C301 y valores más bajos con NPM-C272.
- Se determinó que los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich, Sips y Temkin, se ajustan adecuadamente a los datos de equilibrio de adsorción experimental, estableciendo que pueden ser utilizados complementariamente para interpretar el proceso de adsorción de los iones lantánidos mediante las tres nanopartículas funcionalizadas.
- Mediante el análisis con los cuatro modelos de equilibrio se dedujo que la adsorción de los iones lantánidos puede ser del tipo cooperativo a través de mecanismos combinados de quimiadsorción y fisiadsorción.

III) Adsorción-desorción y reutilización de las NPM funcionalizadas.

- Se estableció que la fase acuosa de remoción más apropiada para la desorción de los iones lantánidos es una solución *buffer* de ácido fosfórico a pH 2, logrando porcentajes de desorción entre 88,4 % y 100 %.
- En los experimentos de adsorción y desorción en sucesivos ciclos, se demostró que las tres nanopartículas magnéticas funcionalizadas pueden ser reutilizadas al menos hasta cuatro veces, lo que ofrecería beneficios operacionales en sucesivas etapas adsorción-desorción de los iones lantánidos livianos.

CAPITULO 5. EVALUACIÓN DE LAS METODOLOGÍAS MLE Y NPM FUNCIONALIZADAS.

5.1. INTRODUCCION

En esta Tesis Doctoral se estudió el desarrollo de dos metodologías de separación de última generación, MLE y NPM funcionalizadas, y su aplicación para la remoción y recuperación de iones lantánidos livianos contenidos en soluciones acuosas diluidas. En el caso de la metodología de MLE, en primer lugar, se requirió de la determinación de una formulación adecuada, donde se consideraron múltiples variables que influyen en la estabilidad del sistema *w/o/w*. En tanto que para la metodología de NPM funcionalizadas se estudiaron las condiciones óptimas de síntesis de las nanopartículas de magnetita recubiertas con los extractantes organofosforado y su caracterización por diversas técnicas. En ambos casos se utilizaron los mismo extractantes, D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301, dado los múltiples antecedentes bibliográficos que daban cuenta de su capacidad para captar, recuperar y, en algunos casos, separar elementos lantánidos mediante extracción por solventes.

Estas metodologías presentan ventajas con respecto a la extracción por solventes convencional, una de ellas es que en términos físicos son consideradas sistemas dispersos, lo cual permite aumentar considerablemente la relación área/masa o área/volumen, contribuyendo a disminuir los tiempos de extracción-adsorción y aumentar la eficiencia de los procesos de transferencia de masa involucrados. En adición, cabe señalar que con estas metodologías se logra minimizar el consumo de solvente orgánico y de extractante, favoreciendo a que sean más amigable con el medio ambiente. En el caso particular de las MLE la ventaja más importante sería lograr las operaciones de extracción y retroextracción (*stripping*) en una sola etapa, incidiendo en la disminución de los costos operacionales. Del mismo modo, el aspecto más ventajoso de las NPM funcionalizadas sería su fácil recolección y separación de los diferentes medios de dispersión aplicando un imán externo, simplificando su movilidad y reutilización como material adsorbente, sumado al hecho de que no requiere de solvente orgánico.

En los capítulos anteriores, se describieron con detalle los pasos para lograr que estos sistemas dispersos sintetizados cumplan con la estabilidad y las condiciones experimentales requeridas, para ser utilizados eficientemente en la remoción de iones lantánidos desde medios acuosos. Adicionalmente, se demostró que el uso individual de las metodologías de membranas líquidas emulsificadas (MLE) con transportadores organofosforados y de nanopartículas magnéticas funcionalizadas (NPM-F) con grupos fosforados, permiten capturar eficientemente iones lantánidos livianos desde soluciones débilmente ácida y además con ciertos grados de selectividad.

En este capítulo 5, se lleva a cabo una comparación global de ambas metodologías desarrolladas, con la tecnología de extracción por solventes convencional (SX). Para esto fue necesario establecer como parámetro de medida común la masa de extractante, con el objeto de evaluar la capacidad de extracción y recolección final de los cinco iones lantánidos estudiados. Finalmente, a partir de los resultados globales obtenidos, se propuso proyectar posibles rutas o procedimientos de separación más eficientes para cada ion.

5.2. COMPARACION ENTRE LAS METODOLOGIAS DE SEPARACIÓN Y PROYECCIÓN PARA FUTURAS APLICACIONES.

En esta sección se presenta una revisión resumida de algunos resultados de recuperación de iones lantánidos obtenidos mediante SX (capítulo 2), MLE (capítulo 3) y NPM funcionalizadas (capítulo 4). A pesar de que las tres metodologías de separación utilizadas son totalmente distintas en su configuración, los resultados de captación y liberación de iones lantánidos serían similares. Para realizar una comparación se usó como parámetro de medida la cantidad de iones removidos y total recolectados, por una cantidad determinada de masa de extractante utilizado en cada experimento, en mg Ln/ g extractante. Finalmente, se propone un esquema que representa un procedimiento general para recuperar iones lantánidos desde soluciones diluidas, utilizando de forma integrada las metodologías de MLE y de NPM funcionalizadas.

5.2.1. Comparación de las metodologías de MLE y NPM funcionalizadas con la tecnología de SX, en base a la eficiencia remoción y recolección final de iones lantánidos.

Para realizar el análisis de comparación se eligieron aquellos resultados donde se obtuvo la mayor eficiencia de remoción y recuperación de iones lantánidos con cada una de las metodologías. En el caso particular de SX y MLE, esto sucedió con soluciones de alimentación con *buffer*, mientras que con NPM-F se obtuvieron buenos resultados utilizando soluciones de alimentación sin *buffer*. Los resultados elegidos fueron aquellos obtenidos utilizando soluciones de alimentación monometálicas, con una concentración inicial de 1mM de ion lantánido (140 ppm aprox.).

En la Figura (71) se presenta un esquema de las condiciones experimentales y de las etapas requeridas con cada una de las metodologías. Las etapas comparables son aquellas señaladas con el mismo número: (1) extracción para SX y MLE y adsorción para las NPM funcionalizadas y (2) retroextracción para SX y MLE, y desorción para las NPM funcionalizadas. Adicionalmente se debe

señalar que solo en el método de extracción por solventes, se utilizaron resultados obtenidos de estudios anteriores para la etapa de retroextracción [46]

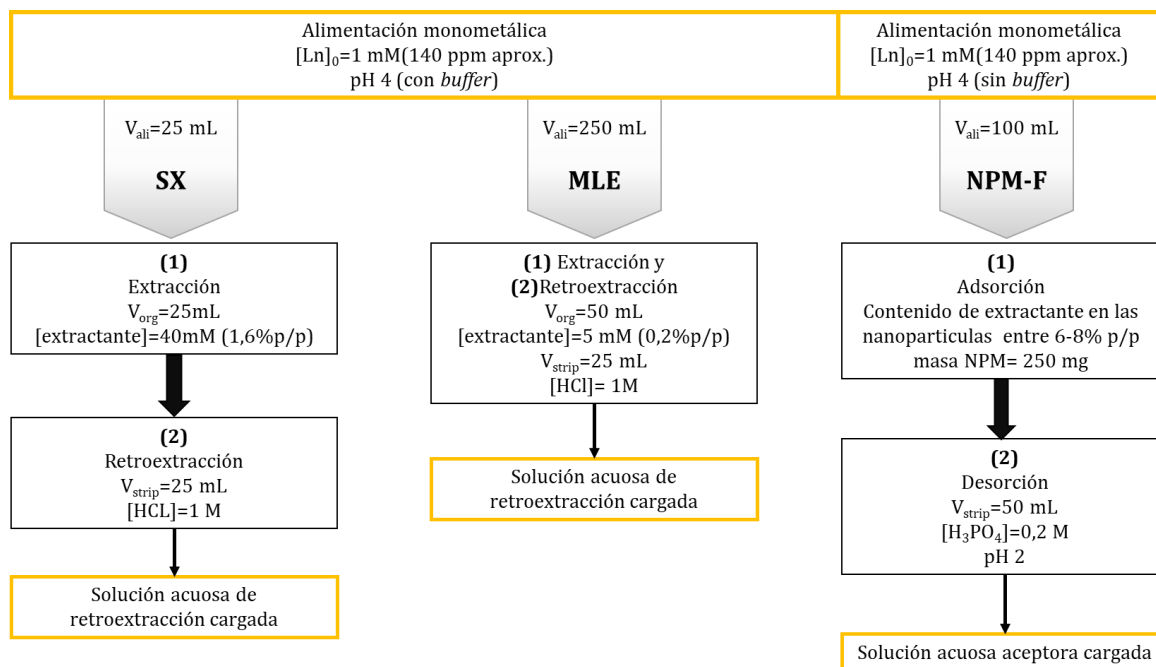


Figura 71. Esquema de las etapas y condiciones experimentales requeridas para la recuperación de los iones mediante extracción por solventes (SX), membranas líquidas emulsificadas (MLE) y nanopartículas magnéticas funcionalizadas (NPM-F).

Los resultados de cada elemento lantánido extraído y recuperado se presentan como capacidad de remoción para la etapa (1) en $\text{mg}_{\text{Ln}(\text{extraído})}/\text{g}_{\text{extractante}}$ y como capacidad total de iones recolectados considerando ambas etapas (1) y (2), en $\text{mg}_{\text{Ln}(\text{total recolectado})}/\text{g}_{\text{extractante}}$.

En la Tabla (36) se presenta los datos obtenidos de la capacidad de remoción de iones en la etapa de extracción y adsorción (1), utilizando los tres métodos de separación, propuestos SX, MLE y NPM-F, con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA.

Tabla 36. Capacidad de remoción de iones lantánidos en la etapa de extracción o adsorción por gramo de extractante, utilizando métodos de separación de SX, MLE y NPM-F.

Capacidad de remoción (1) ($\text{mg}_{\text{Ln}}/\text{g}_{\text{extractante}}$)						
Met.	Extractante	$\text{mg}_{\text{La}}/\text{g}$	$\text{mg}_{\text{Ce}}/\text{g}$	$\text{mg}_{\text{Pr}}/\text{g}$	$\text{mg}_{\text{Nd}}/\text{g}$	$\text{mg}_{\text{Sm}}/\text{g}$
SX	CYANEX 272	7,1	11	11,6	11,7	12
	CYANEX301	2,6	2,3	3,8	1,1	5,3
	D2EHPA	10	10,2	10,4	10,8	11,1
MLE	CYANEX 272	81,3	226	260,9	248,6	281,1
	CYANEX301	28,4	26,2	23,6	23,8	25,7
	D2EHPA	352,3	359,5	362,2	369,2	417,6
	D2EHPA/CYANEX 272	378,1	391,2	382,9	384,8	426,1
NPM-F	CYANEX 272	134,8	178	171	177,3	174
	CYANEX301	158,2	174,4	189,1	186,3	183,2
	D2EHPA	195,8	216,1	199,4	260,3	206,4

En la Tabla (36) se observa que la capacidad de remoción de iones lantánidos desde soluciones de alimentación, utilizando un extractante específico, depende fuertemente de la metodología de separación utilizada. En relación con esto, se evidencia que mediante extracción por solvente se remueve una menor cantidad de iones lantánidos por gramo de extractante, en comparación con las capacidades remoción obtenidas con MLE y NPM-F. Esto confirma que con las metodologías de separación desarrolladas en esta tesis se requeriría un menor consumo de extractante en comparación a la necesitada mediante SX, para lograr altas eficiencias de remoción.

Los altos valores de capacidad de remoción obtenidos con MLE y NPM-F, se debe al mecanismo particular de cada una de estas metodologías para lograr capturar los iones. Por un lado, en las MLE el extractante se renueva continuamente y en las NPM-F la adsorción de los iones se generaría mediante un mecanismo que combina quimisorción y fisorción, lo que explicaría la mayor eficiencia de remoción, de iones por unidad de masa de extractante.

Para recuperar los iones extraídos o adsorbidos, se requiere de etapas de retroextracción o desorción. En la Tabla (37) se muestra la capacidad total de iones recolectados en $\text{mg}_{\text{Ln}}(\text{total recolectados})/\text{g}_{\text{extractante}}$, después de la etapa de retroextracción o desorción (2).

Tabla 37. Capacidad total de iones lantánidos recolectados en la etapa de retroextracción o desorción por gramo de extractante, utilizando SX, MLE y NPM-F.

Capacidad total de recolección (2)(mg_{Ln}/g_{extractante})						
Met.	Extractante	mg _{La} /g	mg _{Ce} /g	mg _{Pr} /g	mg _{Nd} /g	mg _{Sm} /g
SX	CYANEX 272	6,0	5,0	11,2	11,2	11,6
	CYANEX 301	0,1	0,4	0,9	0,1	1,0
	D2EHPA	9,0	9,8	10,4	10,4	10,8
MLE	CYANEX 272	40,5	83,6	91,3	91,9	91,6
	CYANEX 301	7,6	7,8	9,6	11,1	15,0
	D2EHPA	167,5	168,5	161,4	155,8	139,3
	D2EHPA/CYANEX 272	259,9	269,5	271,8	265,2	280,8
NPM-F	CYANEX 272	122,5	178,1	146,4	177,4	170,1
	CYANEX 301	158,2	174,4	166,0	186,3	183,2
	D2EHPA	195,8	213,0	179,7	239,8	206,4

En la Tabla (37) se observa que la cantidad total de iones recolectados es mayor con los sistemas dispersos (MLE y NPM-F) que con SX. Con respecto a esto, se obtiene que mediante el uso de MLE la cantidad de iones lantánidos recolectados por gramo de extractante, es mayor cuando se utiliza la mezcla D2EHPA/CYANEX 272, seguido del D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301, respectivamente. Por otro lado, con las NPM-F se logró recolectar una mayor cantidad de iones por gramo de extractante con las NPM-D2EPA y en menor medida con NPM-C301 y NPM-C272.

En síntesis, por medio del análisis realizado en esta sección, se demostró que las metodologías de separación estudiadas en esta Tesis doctoral generan una mayor eficiencia de remoción y recuperación de iones lantánidos por unidad de masa de extractante, en comparación a la tecnología de extracción por solventes. Junto con esto, hay que reiterar que estas metodologías de separación permiten minimizar el consumo de solvente orgánico y de extractante, lo cual es favorable en términos económicos, operacionales y medioambientales.

5.2.2. Propuesta de un procedimiento integrado para la recuperación de lantánidos livianos desde soluciones diluidas.

Con los resultados obtenidos, en los capítulos 3 y 4, de remoción y recuperación de iones lantánidos desde soluciones acuosas diluidas mediante la aplicación de forma individual de MLE y NPM-F, y cuyos resultados más relevantes se presentaron en la sección 5.2.1, en esta sección se proponer una posible ruta de separación de iones lantánidos mediante el empleo de ambas

metodologías de forma integrada, seleccionando las moléculas de extractante más adecuadas para cada fin.

Para esto se dispone como solución inicial de alimentación una que contenga los cinco iones lantánidos livianos cada uno con una concentración inicial de 50 ppm, ya que esta composición es muy similar a las encontradas en algunos relaves mineros provenientes de la zona norte y centro del país [13]. Considerando que las aguas de minas son soluciones acuosas muy ácidas, para el tratamiento se prevé aumentar el pH a 4, con la finalidad de evitar la degradación de las NPM-F y mejorar la eficiencia de remoción de los iones lantánidos con las moléculas organofosforadas.

El diagrama de flujo propuesto para la separación de los iones Ln^{+3} presenta en la Figura (72). Las etapas de este procedimiento se sustentan en datos experimentales obtenidos en esta Tesis doctoral y en aquellos obtenidos en trabajos anteriores (marcados con *). Este proceso de separación se divide en dos secciones secuenciales, la primera de recuperación y concentración llevada a cabo con NPM-F, dado a la alta capacidad de recolección de iones por g de extractante utilizado. En la segunda sección, se propone una separación selectiva de los 5 iones lantánidos livianos, realizada con diferentes membranas líquidas, debido a los significativos grados de selectividad obtenidos mediante la aplicación de esta metodología.

Este esquema se caracteriza por ser una proyección promisoriosa que debe, sin lugar a duda, seguir optimizándose y desarrollándose para su final implementación en el tratamiento de soluciones reales obtenidas de procesos de lixiviación de minerales con contenido relevante de iones lantánidos livianos.

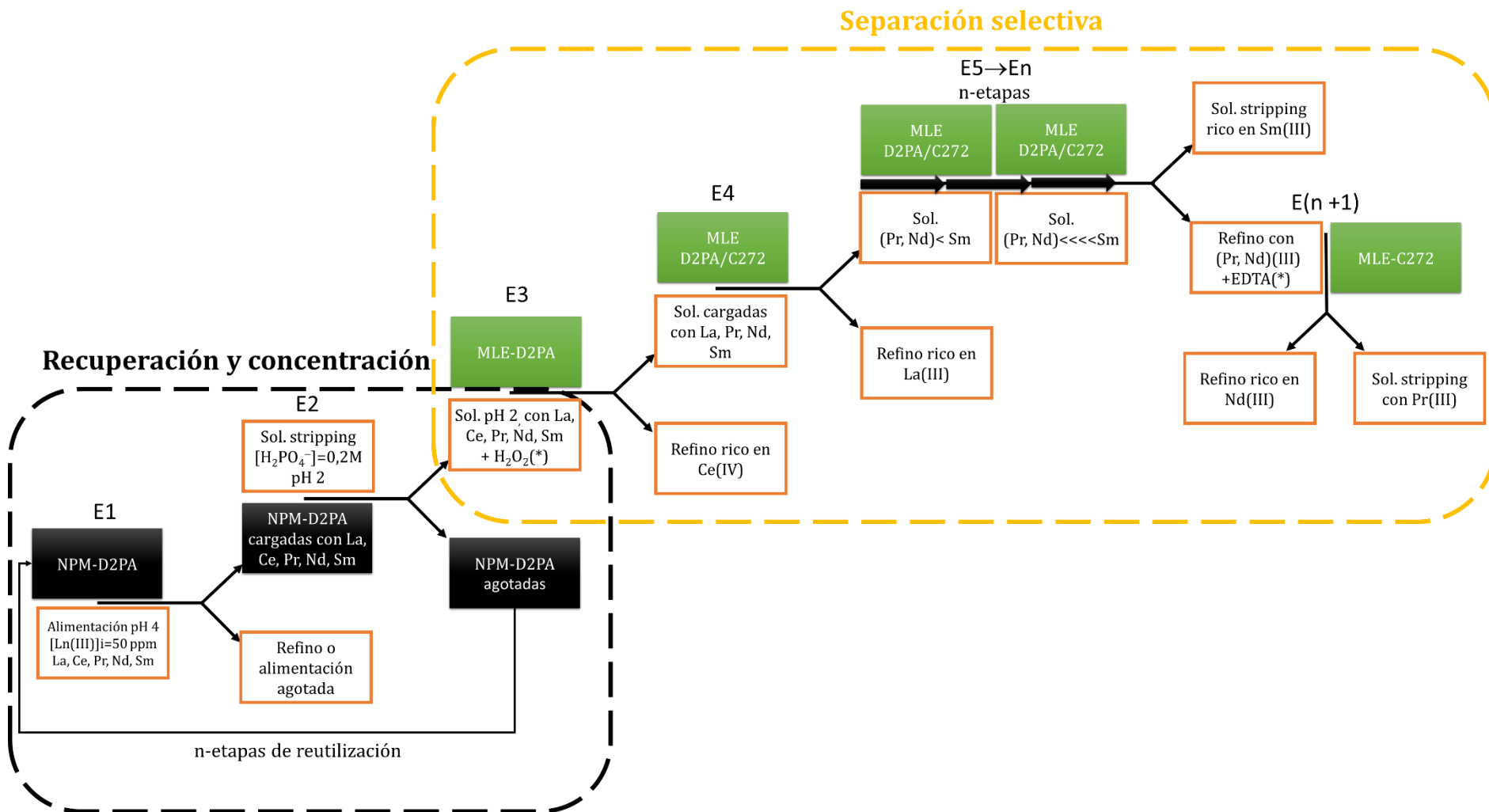


Figura 72. Diagrama de flujo para una propuesta de separación de iones lantánidos livianos mediante la aplicación integrada de NPM-F y MLE con extractantes ácidos organofosforados. (*) información referenciada.

Las etapas propuestas en el diagrama de flujo de la Figura (72) se fundamentan en:

I) Etapas de recuperación y concentración

En estas etapas se consideró una solución de alimentación inicial la cual sería obtenida por procesos previos de lixiviación, con HCl o HNO₃, de minerales con contenidos relevantes de iones lantánidos livianos. Por lo tanto, se supone una solución real con pH ácido, donde se encuentran disueltos nitratos o cloruros de iones lantánidos. Para este tipo de tratamiento con NPM-F se requiere aumentar el pH a 4, para evitar la degradación del material adsorbente y optimizar la remoción de los iones lantánidos, dado que a este valor de pH la superficie de las NPM-F se encuentra cargada negativamente. Esta sección consta de las etapas E1 y E2, descritas a continuación:

E1: Es una etapa de adsorción de iones lantánidos utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas con D2EHPA, dado que con este material adsorbente se obtuvieron las capacidades de carga más elevadas. Como resultado de esta adsorción se obtiene NPM-D2PA cargadas con los cinco iones lantánidos y una solución de refino o agotada.

E2: Es una etapa de desorción, en la cual se utiliza como solución de *stripping* o desorción una solución *buffer* de H₃PO₄/H₂PO₄⁻ a pH 2, dado que con esta solución se logró el 100 % de desorción. El objetivo de esta etapa es recuperar los iones contenidos en las NPM-D2PA, utilizando un volumen de solución de desorción menor que el volumen de la alimentación, de tal forma que se logre un proceso preconcentración de los iones presentes. Como resultado de esta etapa se obtendría una solución a pH 2 cargada con los cinco iones lantánidos y nanopartículas libres de iones, las cuales estarían disponibles para ser reutilizadas en una nueva etapa de adsorción, después de un proceso de acondicionamiento o lavado con agua destilada a pH4.

II) Etapas de separación selectiva

En esta sección se propone utilizar diferentes membranas líquidas con las que se obtuvieron importantes grados de selectividad en la separación de los iones lantánidos livianos. En este tratamiento se contemplan algunas etapas de separación con MLE que se sustentan en resultados obtenidos en esta Tesis y otras se apoyan en resultados logrados en trabajos anteriores. A continuación, se describen las etapas planteadas para esta sección:

E3: Luego de la etapa E2 se obtendría una solución concentrada de los 5 iones lantánidos a pH 2, a esta solución se proyecta adicionar peróxido de hidrogeno H_2O_2 , con la finalidad de cambiar el estado de oxidación de ion Ce (III) a Ce (IV), pero manteniendo el estado de oxidación de los demás iones en +3. Luego esta solución se contacta con una emulsión primaria con D2EHPA, para formar la MLE-D2PA. Después del proceso de extracción, transferencia, y ruptura de la emulsión primaria respectiva, se obtendría una solución de refino con alto contenido de Ce (IV) y una solución *stripping* de pH 0, rica en La, Pr, Nd y Sm. Esta etapa se sustenta en trabajos anteriores donde se utilizaron las mismas condiciones experimentales propuestas para separar el ion Ce de una solución con La, Ce, Pr y Nd, obteniéndolo de forma más pura en la solución de refino [147].

E4: En esta etapa se propone inicialmente aumentar el pH de la solución de *stripping*, resultante de la etapa E3, a pH 4. Luego contactar esta solución con una emulsión primaria mixta, que contiene una mezcla de D2EHPA y CYANEX 272, formando una MLE-D2PA/C272. Se demostró en el capítulo 3 que mediante el uso de estas membranas se obtienen valores de coeficientes de separación en la extracción (β^E) con respecto al ion La entre 3 y 37, siendo posible su separación selectiva y obtención más pura en la solución de refino. Así mismo, se confirmó que la transferencia a través de este tipo de membranas es selectiva con respecto al Sm, generando que este ion sea transportado hacia la fase acuosa *stripping*, en mayor cantidad que Pr y Nd.

E5→En: Dado que los valores de coeficientes de transferencia son favorables al transporte de Sm a través de MLE-D2PA/C272, en este conjunto de estas se propone realizar una separación selectiva de Sm mediante la aplicación secuencial de este tipo de membranas hasta lograr una solución *stripping* enriquecida en Sm y una solución de refino principalmente con Pr y Nd.

E(n+1): A pesar de que la mezcla Pr y Nd posee valor comercial con el nombre Didimio, se propone en esta etapa separar praseodimio y neodimio adicionando EDTA a la alimentación, dado que en estudios anteriores se logró un $\beta^E(\text{Pr/Nd})$ cercano a 2, cuando en estas condiciones experimentales se utilizó MLE-C272 [46]. Como resultado de esta etapa se obtendría un refino principalmente con neodimio y una solución *stripping* con un mayor porcentaje de praseodimio.

La información química básica obtenida en esta Tesis Doctoral se constituiría en un valioso aporte que permitiría realizar futuros escalamientos pilotos y diseños a escalas mayores de procedimientos para recuperar y separar estos cinco elementos lantánidos estudiados.

5.3. CONCLUSIONES Y FUTUROS OBJETIVOS

De acuerdo a los objetivos planteados, a los resultados obtenidos y a su correspondiente discusión, en este estudio de separación y concentración de elementos lantánidos livianos, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario mediante metodologías alternativas de membranas líquidas y nanopartículas magnéticas funcionalizadas, se concluye lo siguiente:

- Las metodologías propuestas incorporaron mejoras en las eficiencias de remoción de iones con respecto a técnicas convencionales de extracción actualmente en uso.
- La utilización de extractantes organofosforados como agentes transportadores en las MLE y como moléculas adsorbentes en las NPM-F, permitieron llevar a cabo una remoción y separación eficiente de los iones lantánidos livianos desde soluciones acuosas diluidas.
- Con cada una de las metodologías de separación estudiadas fue posible reducir en forma importante el inventario de extractante requerido, respecto a la extracción por solventes (SX), para una misma extracción del metal. Además de conservar las condiciones de especificidad y actividad propia de los extractantes.
- El empleo de estas metodologías podría ser complementaria, pudiéndose remover y recuperar los iones metálicos de interés mediante la adecuada selección de las moléculas extractantes, tanto para el caso de las MLE como para las NPM-F.

Los aportes logrados en esta Tesis representan efectivamente una contribución científica importante al estado del arte referido a la remoción de iones lantánidos livianos mediante membranas líquidas emulsificadas y nanomateriales magnéticos funcionalizados. La información obtenida resulta de fundamental importancia para una completa comprensión de los fenómenos físicos y químicos involucrados, y por lo tanto constituirán la base para futuros diseños y escalamientos de procedimientos de recuperación y separación de elementos lantánidos livianos, en base a membranas líquidas y NPM-F.

Sin embargo, también es importante obtener más información respecto a estudios de remoción iones lantánidos desde soluciones con matrices simuladas y/o reales, para evaluar la estabilidad de estos sistemas dispersos y su real eficiencia de separación, de tal forma que se pueda proyectar su aplicabilidad en plantas de extracción y separación de lantánidos livianos en elementos individuales, agregando más valor al producto final.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Ganjali, M. R.; Gupta, V. K.; Faridbod, F.; Norouzi, P. Applications of the Lanthanide Series in Human Life. In *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 37–58.
- (2) Zhou, B.; Li, Z.; Chen, C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* **2017**, *7* (11), 203–216.
- (3) Sastri, V. S.; Bünzli, J.-C.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R. Chapter 1. Introduction. In *Modern Apects of Rare Eaths and their Complexes*; Sastri, V. S., Bünzli, J.-C., Rao, V. R., Rayudu, G. V. S., Perumareddi, J. R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2003; pp 1–72.
- (4) Ganjali, M. R.; Gupta, V. K.; Faridbod, F.; Norouzi, P. Introduction to Lanthanide Series (From Lanthanum to Lutetium). In *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 1–36.
- (5) Porcher, P.; Sáez Puche, R.; Maestro, P.; Cascales, C. Tierras Raras: Materiales Avanzados. *An. la Real Soc. Española Química* **2000**, *4*, 11–26.
- (6) Kim, P.; Anderko, A.; Navrotsky, A.; Riman, R. Trends in Structure and Thermodynamic Properties of Normal Rare Earth Carbonates and Rare Earth Hydroxycarbonates. *Minerals* **2018**, *8* (3), 106.
- (7) Chen, Z. Global Rare Earth Resources and Scenarios of Future Rare Earth Industry. *J. Rare Earths* **2011**, *29* (1), 1–6.
- (8) Vijayan, S.; Melnyk, A. J.; Singh, R. D.; Nuttall, K. Rare Earths: Their Mining, Processing, and Growing Industrial Usage. *Min. Eng.* **1989**, *41*, 13–18.
- (9) Jordens, A.; Cheng, Y. P.; Waters, K. E. A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals. *Miner. Eng.* **2013**, *41*, 97–114.
- (10) Villela, D.; Donoso, F.; Cantallopis, J. Situación Actual Del Mercado de Tierras Raras y Su Potencial En Chile. 2016, pp 1–49.
- (11) Lacassie, J. P.; Vivallo, W.; Díaz, A.; Ruiz-del-Solar, J. Geoquímica de Yacimientos Metálicos y de Sedimentos, de Las Regiones de Atacama y Coquimbo, Norte de Chile. In *XIV Congreso Geológico Chileno*; La Serena, 2015; pp 429–432.
- (12) Medina, H.; Alarcón, B. Geología Del Prospecto Cerro Carmen: Mineralización de Uranio y Tierras Raras. *Nucleotecnica* **2008**, *26*, 1–15.
- (13) CAMCHAL- AHK Business Center S.A. Identificar Elementos de Valor En Residuos Mineros (Relaves) y Evaluar Su Recuperación Como Productos Comerciales-13BPC3-19021- Informe Técnico Final.; Antofagasta, 2015.
- (14) Firsching, F. H.; Mohammadzadei, J. Solubility Products of the Rare-Earth Carbonates. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31* (1), 40–42.
- (15) LIAO, C.; JIAO, Y.; LIANG, Y.; JIANG, P.; NIE, H. Adsorption-Extraction Mechanism of Heavy Rare Earth by Cyanex272-P507 Impregnated Resin. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2010**, *20* (8), 1511–1516.
- (16) Xie, F.; Zhang, T. A.; Dreisinger, D.; Doyle, F. A Critical Review on Solvent Extraction of Rare Earths from Aqueous Solutions. *Miner. Eng.* **2014**, *56*, 10–28.
- (17) Wilson, a M.; Bailey, P. J.; Tasker, P. a; Turkington, J. R.; Grant, R. a; Love, J. B. Solvent Extraction: The Coordination Chemistry behind Extractive Metallurgy. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 123–134.
- (18) Benedetto, J. S.; Ciminelli, V. S. T.; Neto, J. D. Comparison of Extractants in the Separation of Samarium and Gadolinium. *Miner. Eng.* **1993**, *6* (6), 597–605.
- (19) Fontana, D.; Pietrelli, L. Separation of Middle Rare Earths by Solvent Extraction Using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester as an Extractant. *J. Rare Earths* **2009**, *27* (5), 830–833.
- (20) Soo Kim, J.; Nagaphani Kumar, B.; Lee, J. Y.; Lakshmi Kantam, M.; Ramachandra Reddy, B.

- Separation and Recovery of Light Rare-Earths from Chloride Solutions Using Organophosphorus Based Extractants. *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *47* (11), 1644–1650.
- (21) Radhika, S.; Kumar, B. N.; Kantam, M. L.; Reddy, B. R. Liquid–liquid Extraction and Separation Possibilities of Heavy and Light Rare-Earths from Phosphoric Acid Solutions with Acidic Organophosphorus Reagents. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *75* (3), 295–302.
- (22) Fu, N.; Tanaka, M. Modeling of the Equilibria of Yttrium(III) and Europium(III) Solvent Extraction from Nitric Acid with PC-88A. *Mater. Trans.* **2006**, *47* (1), 136–142.
- (23) Kashi, E.; Habibpour, R.; Gorzin, H.; Maleki, A. Solvent Extraction and Separation of Light Rare Earth Elements (La, Pr and Nd) in the Presence of Lactic Acid as a Complexing Agent by Cyanex 272 in Kerosene and the Effect of Citric Acid, Acetic Acid and Tritriplex III as Auxiliary Agents. *J. Rare Earths* **2018**, *36* (3), 317–323.
- (24) Sun, T.; Xu, C.; Chen, J.; Duan, W. Formation of W/O Microemulsions in the Extraction of the Lanthanide Series by Purified Cyanex 301. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2017**, *35* (3), 199–209.
- (25) Barassi, G.; Valdés, A.; Araneda, C.; Basualto, C.; Sapag, J.; Tapia, C.; Valenzuela, F. Cr(VI) Sorption Behavior from Aqueous Solutions onto Polymeric Microcapsules Containing a Long-Chain Quaternary Ammonium Salt: Kinetics and Thermodynamics Analysis. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172* (1), 262–268.
- (26) Mondal, S.; Purkait, M. K.; De, S. Emulsion Liquid Membrane. In *Advances in Dye Removal Technologies. Green Chemistry and Sustainable Technology*; Springer: Singapore, 2018; pp 313–323.
- (27) Toma, H. E. Magnetic Nanohydrometallurgy: A Nanotechnological Approach to Elemental Sustainability. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2027–2041.
- (28) San Román, M. F.; Bringas, E.; Ibañez, R.; Ortiz, I. Liquid Membrane Technology: Fundamentals and Review of Its Applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85* (1), 2–10.
- (29) Zydney, A. L. Emulsion Liquid Membranes. In *Membrane Handbook*; Ho, W., Sirkar, K., Eds.; Springer US, 1992; pp 595–724.
- (30) Nowicka, A. M.; Kowalczyk, A.; Jarzebinska, A.; Donten, M.; Kryszinski, P.; Stojek, Z.; Augustin, E.; Mazerska, Z. Progress in Targeting Tumor Cells by Using Drug-Magnetic Nanoparticles Conjugate. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (3), 828–833.
- (31) Chen, H.; Deng, C.; Zhang, X. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@PMMA Core-Shell-Shell Magnetic Microspheres for Highly Efficient Enrichment of Peptides and Proteins for MALDI-ToF MS Analysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (3), 607–611.
- (32) Lin, S.; Liu, L.; Yang, Y.; Lin, K. Study on Preferential Adsorption of Cationic-Style Heavy Metals Using Amine-Functionalized Magnetic Iron Oxide Nanoparticles (MIONPs-NH₂) as Efficient Adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *407*, 29–35.
- (33) Gutierrez, A. M.; Dziubla, T. D.; Hilt, J. Z. Recent Advances on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles as Sorbents of Organic Pollutants in Water and Wastewater Treatment. *Rev. Environ. Health* **2017**, *32* (1–2), 111–117.
- (34) de las Nieves Piña, M.; Rodríguez, P.; Gutiérrez, M. S.; Quiñero, D.; Morey, J.; Frontera, A. Adsorption and Quantification of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Using Hybrid Magnetic Nanoparticles. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (49), 12820–12826.
- (35) A. Jadhav, S.; Bongiovanni, R. Synthesis and Organic Functionalization Approaches For Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *Adv. Mater. Lett.* **2012**, *3* (5), 356–361.
- (36) Burks, T.; Uheida, A.; Saleemi, M.; Eita, M.; Toprak, M. S.; Muhammed, M. Removal of Chromium(VI) Using Surface Modified Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48* (8), 1243–1251.
- (37) Zhu, B.; Ma, N.; Wu, D.; Sun, Y.; Li, W. Synergistic Extraction and Selective Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution Using Magnetic Nanoparticles Coated with Mixtures of

- Sodium Oleate and Saponified 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (20), 11698–11705.
- (38) Rossier, M.; Koehler, F. M.; Athanassiou, E. K.; Grass, R. N.; Aeschlimann, B.; Günther, D.; Stark, W. J. Gold Adsorption on the Carbon Surface of C/Co Nanoparticles Allows Magnetic Extraction from Extremely Diluted Aqueous Solutions. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (43), 8239.
- (39) Condomitti, U.; Zuin, A.; Silveira, A. T.; Araki, K.; Toma, H. E. Magnetic Nanohydrometallurgy: A Promising Nanotechnological Approach for Metal Production and Recovery Using Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. *Hydrometallurgy* **2012**, *125–126*, 148–151.
- (40) Ivanov, V. M.; Ermakova, N. V. Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements. *J. Anal. Chem.* **2001**, *56* (6), 519–523.
- (41) Baes, C. F. The Extraction of Metallic Species by Dialkylphosphoric Acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 707–720.
- (42) Peppard, D. F.; Mason, G. W.; Driscoll, W. J. Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cations Tracer Studies. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 276–285.
- (43) Abdeltawab, A. a.; Nii, S.; Kawaizumi, F.; Takahashi, K. Separation of La and Ce with PC-88A by Counter-Current Mixer-Settler Extraction Column. *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *26* (2–3), 265–272.
- (44) Morais, C. a.; Ciminelli, V. S. T. Process Development for the Recovery of High-Grade Lanthanum by Solvent Extraction. *Hydrometallurgy* **2004**, *73* (3–4), 237–244.
- (45) Basualto, C.; Valenzuela, F.; Molina, L.; Muñoz, J. P.; Fuentes, E.; Sapag, J. Study of the Solvent Extraction of the Lighter Lanthanide Metal Ions by Means of Organophosphorus Extractants. *J. Chil. Chem. Soc.* **2013**, *58* (2), 1785–1789.
- (46) Molina, L. Transferencia de Lantano (III), Cerio (III), Praseodimio (III) y Neodimio (III) a Través de Membranas Líquidas Emulsificadas Utilizando CYANEX 272 Como Agente Transportador, Universidad de Chile, 2012.
- (47) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.
- (48) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581–587.
- (49) Warsinger, D. M.; Chakraborty, S.; Tow, E. W.; Plumlee, M. H.; Bellona, C.; Loutatidou, S.; Karimi, L.; Mikelonis, A. M.; Achilli, A.; Ghassemi, A.; et al. A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *81*, 209–237.
- (50) Kislik, V. S. Introduction, General Description, Definitions, and Classification. Overview. In *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*; Kislik, V. S. B. T.-L. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2010; pp 1–15.
- (51) Li, N. N. Separation of Hydrocarbons by Liquid Membrane Permeation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1971**, *10* (2), 215–221.
- (52) Schiffer, D. K.; Hochhauser, A.; Evans, D. F.; Cussler, E. L. Concentrating Solutes with Membranes Containing Carriers. *Nature* **1974**, *250* (5466), 484–486.
- (53) Tandlich, R. Application of Liquid Membranes in Wastewater Treatment. In *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*; Kislik, V. S. B. T.-L. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2010; pp 357–400.
- (54) Kavitha, N.; Palanivelu, K. Recovery of Copper(II) through Polymer Inclusion Membrane with Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as Carrier from e-Waste. *J. Memb. Sci.* **2012**, *415–416*, 663–669.
- (55) Wangqi Hou; Papadopoulos, K. D. Stability of Water-in-Oil-in-Water Type Globules. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51* (22), 5043–5051.
- (56) Perera, J. M.; Stevens, G. W. Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and

- Biotechnological Separations. In *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*; Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., Sastre, A. M., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2009; pp 709–739.
- (57) Valenzuela, F.; Auspont, J.; Basualto, C.; Tapia, C.; Sapag, J. Use of a Surfactant Liquid Membrane Contactor for Zinc Uptake from an Acid Aqueous Effluent. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83* (3), 247–255.
- (58) León, G.; Guzmán, M. A. Facilitated Transport of Cobalt through Bulk Liquid Membranes Containing Diethylhexyl Phosphoric Acid. *Desalination* **2004**, *162* (1–3), 211–215.
- (59) Yang, X.-J.; Fane, A. G. Facilitated Transport of Copper in Bulk Liquid Membranes Containing LIX 984N. *Sep. Sci. Technol.* **1999**, *34* (9), 1873–1890.
- (60) Szpakowska, M.; Nagy, O. B. Membrane Material Effect on Copper Coupled Transport through Liquid Membranes. *J. Memb. Sci.* **1991**, *64* (1–2), 129–143.
- (61) Anu Mary Ealia, S.; Saravanakumar, M. P. A Review on the Classification, Characterisation, Synthesis of Nanoparticles and Their Application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *263*, 032019.
- (62) Rao, C. N. R.; Müller, A.; Cheetham, A. K. Nanomaterials - An Introduction. In *The Chemistry of Nanomaterials*; Wiley Online Books; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2005; pp 1–11.
- (63) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. Electronic, Electrical and Magnetic Properties and Colour. In *The Iron Oxides*; Wiley Online Books; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2004; pp 111–137.
- (64) Fodjo, E. K.; Gabriel, K. M.; Serge, B. Y.; Li, D.; Kong, C.; Trokourey, A. Selective Synthesis of Fe₃O₄Au x Ag y Nanomaterials and Their Potential Applications in Catalysis and Nanomedicine. *Chem. Cent. J.* **2017**, *11* (1), 58.
- (65) Goya, G. F.; Morales, M. P. Field Dependence of Blocking Temperature in Magnetite Nanoparticles. *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* **2004**, *20–21*, 673–678.
- (66) Motovilova, E.; Imaging, S. H. S. E.-M. M. for N. M. R. and M. R. Magnetic Materials for Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging. In *Advances in Magnetic Materials*; CRC Press, 2017; pp 131–187.
- (67) Pardavi-Horvath, M. Magnetic Noise, Barkhausen Effect. In *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1999; pp 52–64.
- (68) Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2003**, *36* (13), R167–R181.
- (69) N. Spaldin. *Magnetic Materials. Fundamentals and Device Applications.*, 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2003.
- (70) Gamarra, L. F.; Brito, G. E. S.; Pontuschka, W. M.; Amaro, E.; Parma, A. H. C.; Goya, G. F. Biocompatible Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Used for Contrast Agents: A Structural and Magnetic Study. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *289*, 439–441.
- (71) Majumder, D. D.; Majumder, D. D.; Karan, S. Magnetic Properties of Ceramic Nanocomposites. In *Ceramic Nanocomposites*; Elsevier: India, 2013; pp 51–91.
- (72) Baumgartner, J.; Bertinetti, L.; Widdrat, M.; Hirt, A. M.; Faivre, D. Formation of Magnetite Nanoparticles at Low Temperature: From Superparamagnetic to Stable Single Domain Particles. *PLoS One* **2013**, *8* (3), e57070.
- (73) Nosrati, H.; Salehiabar, M.; Davaran, S.; Ramazani, A.; Manjili, H. K.; Danafar, H. New Advances Strategies for Surface Functionalization of Iron Oxide Magnetic Nano Particles (IONPs). *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43* (12), 7423–7442.
- (74) Estelrich, J.; Escribano, E.; Queralt, J.; Busquets, M. Iron Oxide Nanoparticles for Magnetically-Guided and Magnetically-Responsive Drug Delivery. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16* (12), 8070–8101.

- (75) Teja, A. S.; Koh, P.-Y. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2009**, *55* (1–2), 22–45.
- (76) Svarovsky, L. Introduction to Solid-Liquid Separation. In *Solid-Liquid Separation*; Elsevier, 2001; pp 1–29.
- (77) Husnain, S. M.; Um, W.; Woojin-Lee, W.-L.; Chang, Y.-S. Magnetite-Based Adsorbents for Sequestration of Radionuclides: A Review. *RSC Adv.* **2018**, *8* (5), 2521–2540.
- (78) Petcharoen, K.; Sirivat, a. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177* (5), 421–427.
- (79) Nazari, M.; Ghasemi, N.; Maddah, H.; Motlagh, M. M. Synthesis and Characterization of Maghemite Nanopowders by Chemical Precipitation Method. *J. Nanostructure Chem.* **2014**, *4* (2), 99.
- (80) Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs): Development, Surface Modification and Applications in Chemotherapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63* (1–2), 24–46.
- (81) Mahdavi, M.; Ahmad, M.; Haron, M.; Namvar, F.; Nadi, B.; Rahman, M.; Amin, J. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules* **2013**, *18* (7), 7533–7548.
- (82) Gaete, J. Síntesis de Nanopartículas de Magnetita (NPM) Recubiertas Con Extractantes Órgano Fosforados y Evaluación de Su Efectividad Para La Extracción de Los Metales Lantánidos, Universidad de Chile, 2014.
- (83) Cudennec, Y.; Lecerf, A. The Transformation of Ferrihydrite into Goethite or Hematite, Revisited. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (3), 716–722.
- (84) Gnanaprakash, G.; Mahadevan, S.; Jayakumar, T.; Kalyanasundaram, P.; Philip, J.; Raj, B. Effect of Initial PH and Temperature of Iron Salt Solutions on Formation of Magnetite Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103* (1), 168–175.
- (85) Tronc, E.; Belleville, P.; Jolivet, J. P.; Livage, J. Transformation of Ferric Hydroxide into Spinel by Iron(II) Adsorption. *Langmuir* **1992**, *8* (1), 313–319.
- (86) Kim, D. K.; Zhang, Y.; Voit, W.; Rao, K. V.; Muhammed, M. Synthesis and Characterization of Surfactant-Coated Superparamagnetic Monodispersed Iron Oxide Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225* (1–2), 30–36.
- (87) Jolivet, J. P. Influence of Fe(II) on the Formation of the Spinel Iron Oxide in Alkaline Medium. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40* (5), 531–539.
- (88) Wu, W.; He, Q.; Jiang, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3* (11), 397–415.
- (89) Odenbach, S. Ferrofluids—magnetically Controlled Suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *217* (1–3), 171–178.
- (90) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (6), 2064–2110.
- (91) Wen, X.; Yang, J.; He, B.; Gu, Z. Preparation of Monodisperse Magnetite Nanoparticles under Mild Conditions. *Curr. Appl. Phys.* **2008**, *8* (5), 535–541.
- (92) Liu, X.; Kaminski, M. D.; Guan, Y.; Chen, H.; Liu, H.; Rosengart, A. J. Preparation and Characterization of Hydrophobic Superparamagnetic Magnetite Gel. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *306* (2), 248–253.
- (93) Zhang, L.; He, R.; Gu, H.-C. Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (5), 2611–2617.
- (94) Durdureanu-Angheluta, A.; Pinteala, M.; C., B. Tailored and Functionalized Magnetite Particles for Biomedical and Industrial Applications. In *Materials Science and Technology*; InTech, 2012; pp 149–178.
- (95) Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T. Micelle Formation by Surfactants. In *Surfactants and*

- Interfacial Phenomena*; Rosen, M. J., Kunjappu, J. T., Eds.; Wiley Online Books; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012; pp 123–201.
- (96) Zhang, L.; Wu, D.; Zhu, B.; Yang, Y.; Wang, L. Adsorption and Selective Separation of Neodymium with Magnetic Alginate Microcapsules Containing the Extractant 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester. *J. Chem. Eng* **2011**, *56* (5), 2280–2289.
- (97) Roonasi, P.; Holmgren, A. A Fourier Transform Infrared (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA) Study of Oleate Adsorbed on Magnetite Nano-Particle Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (11), 5891–5895.
- (98) Cheremisinoff, N. P. Hazardous Chemical Properties Entries. In *Handbook of Hazardous Chemical Properties*; Elsevier: Woburn, 2000; pp 1–407.
- (99) Korolev, V. V.; Ramazanova, A. G.; Blinov, A. V. Adsorption of Surfactants on Superfine Magnetite. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51* (11), 2044–2049.
- (100) Menoyo, B.; Elizalde, M. P.; Almela, A. Determination of the Degradation Compounds Formed by the Oxidation of Thiophosphinic Acids and Phosphine Sulfides with Nitric Acid. *Anal. Sci.* **2002**, *18* (7), 799–804.
- (101) Shahbazi, A.; Darban, A. K.; Koleini, S. J.; Shadi, H. Use of Coated Magnetic Nanoparticles with Cyanex272 for Heavy Metal Removal Extraction from Wastewater. In *International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences (CEBS-2015) March 18-19, 2015 Dubai (UAE)*; International Institute of Chemical, Biological & Environmental Engineering, 2015; pp 160–164.
- (102) Staszak, K.; Wieszczycka, K.; Burmistrz, P. Removal of Cadmium(II) Ions from Chloride Solutions by Cyanex 301 and Cyanex 302. *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46* (9), 1495–1502.
- (103) He, J.; Li, Y.; Xue, X.; Ru, H.; Huang, X.; Yang, H. Extraction of Ce(IV) from Sulphuric Acid Solution by Emulsion Liquid Membrane Using D2EHPA as Carrier. *RSC Adv.* **2015**, *5* (91), 74961–74972.
- (104) Caizer, C. Nanoparticle Size Effect on Some Magnetic Properties. In *Handbook of Nanoparticles*; Aliofkhaezrai, M., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 475–519.
- (105) Lobato, N. C. C.; Ferreira, Â. D. M.; Mansur, M. B. Evaluation of Magnetic Nanoparticles Coated by Oleic Acid Applied to Solvent Extraction Processes. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *168*, 93–100.
- (106) Ol'Khov, A. A.; Iordanskii, A. L.; Pankova, Y. N.; Tyszkiewicz, W.; Zaikov, G. E. A Research Note on Synthesis in the Interfacial Conditions of Hybrid Dispersed Magnetic Nanomaterial Based on Poly-N-Phenylanthranilic Acid and Fe₃O₄. In *Chemistry and Chemical Biology: Methodologies and Applications*; Joswik, R., Dalinkevich, A. A., Eds.; Apple Academic Press: New York, 2014; p 72.
- (107) Thurm, S.; Odenbach, S. Particle Size Distribution as Key Parameter for the Flow Behavior of Ferrofluids. *Phys. Fluids* **2003**, *15* (6), 1658–1664.
- (108) Almásy, L.; Creanga, D.; Nadejde, C.; Rosta, L.; Pomjakushina, E.; Ursache-Oprisan, M. Wet Milling versus Co-Precipitation in Magnetite Ferrofluid Preparation. *J. Serbian Chem. Soc.* **2015**, *80* (3), 367–376.
- (109) Tombácz, E. PH-Dependent Surface Charging of Metal Oxides. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2009**, *53* (2), 77.
- (110) Milonjić, S. K.; Ruvarac, A. L.; Šušić, M. V. The Heat of Immersion of Natural Magnetite in Aqueous Solutions. *Thermochim. Acta* **1975**, *11* (3), 261–266.
- (111) Hunter, R. J. Introduction. In *Zeta Potential in Colloid Science*; Elsevier: Sydney, 1981; pp 1–10.
- (112) Hao, L.; Chen, F.; Xia, Y.; Zhang, L.; Xin, Y. Size and Charge Stability of Oil Bodies from Peanut. *J. Chem.* **2016**, *2016*, 1–8.

- (113) Nomanbhay S. Palanisam K. Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewater Using Chitosan Coated Oil Palm Shell Charcoal. *Electron. J. Biotechnol.* **2005**, *8* (1), 43–53.
- (114) Atkins, P. Simple Mixture. In *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*; W. H. Freeman and Company: New York, 2006; p 164.
- (115) Atkins, P. MATERIALS 1: MACROMOLECULES AND AGGREGATES. In *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*; W. H. Freeman and Company: New York, 2006; p 684.
- (116) Stojek, Z. The Electrical Double Layer and Its Structure. In *Electroanalytical Methods*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 3–9.
- (117) de S. Costa, E. T.; Guilherme, L. R. G.; Lopes, G.; Marques, J. J.; Curi, N. Effect of Equilibrium Solution Ionic Strength on the Adsorption of Zn, Cu, Cd, Pb, As, and P on Aluminum Mining By-Product. *Water, Air, Soil Pollut.* **2014**, *225* (3), 1894.
- (118) Lützenkirchen, J. Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Their Significance in Microscopic Interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *195* (1), 149–155.
- (119) Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (9), 2067–2073.
- (120) Flett, D. S. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: The Role of Organophosphorus Extractants. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (10), 2426–2438.
- (121) Zhou, Y.-T.; Nie, H.-L.; Branford-White, C.; He, Z.-Y.; Zhu, L.-M. Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Modified with Alpha-Ketoglutaric Acid. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330* (1), 29–37.
- (122) Mittal, H.; Fosso-Kankeu, E.; Mishra, S. B.; Mishra, A. K. Biosorption Potential of Gum Ghatti-g-Poly(Acrylic Acid) and Susceptibility to Biodegradation by *B. Subtilis*. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *62*, 370–378.
- (123) Mascolo, M.; Pei, Y.; Ring, T. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large PH Window with Different Bases. *Materials (Basel)*. **2013**, *6* (12), 5549–5567.
- (124) Bhaumik, M.; Leswif, T. Y.; Maity, A.; Srinivasu, V. V.; Onyango, M. S. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Polypyrrole/Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposite. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (1), 150–159.
- (125) Rawajfih, Z.; Nsour, N. Thermodynamic Analysis of Sorption Isotherms of Chromium(VI) Anionic Species on Reed Biomass. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40* (5), 846–851.
- (126) Erentürk, S.; Malkoç, E. Removal of Lead(II) by Adsorption onto *Viscum Album L.*: Effect of Temperature and Equilibrium Isotherm Analyses. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (10), 4727–4733.
- (127) Wang, F.; Zhao, J.; Zhou, H.; Li, W.; Sui, N.; Liu, H. O-Carboxymethyl Chitosan Entrapped by Silica: Preparation and Adsorption Behaviour toward Neodymium (III) Ions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88* (2), 317–325.
- (128) Song, D.; Park, S.-J.; Kang, H. W.; Park, S. Bin; Han, J. Recovery of Lithium(I), Strontium(II), and Lanthanum(III) Using Ca-Alginate Beads. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58* (9), 2455–2464.
- (129) Zhang, P.; Wang, Y.; Dongxiang, Z.; Bai, H. Calixarene-Functionalized Graphene Oxide Composites for Adsorption of Neodymium Ions from the Aqueous Phase. *RSC Adv.* **2016**, *6* (36), 30384–30394.
- (130) Xiong, C.; Zhu, J.; Shen, C.; Chen, Q. Adsorption and Desorption of Praseodymium (III) from Aqueous Solution Using D72 Resin. *Chinese J. Chem. Eng.* **2012**, *20* (5), 823–830.
- (131) Ho, Y. S. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136* (3), 681–689.
- (132) Simonin, J.-P. On the Comparison of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate

- Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2016**, *300*, 254–263.
- (133) Largitte, L.; Pasquier, R. A Review of the Kinetics Adsorption Models and Their Application to the Adsorption of Lead by an Activated Carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *109*, 495–504.
- (134) Ho, Y. S.; McKay, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* **1998**, *76* (4), 332–340.
- (135) Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 47–52.
- (136) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- (137) Fikai, D.; Andronescu, E.; Fikai, A.; Voicu, G.; Vasile, B.; Ionita, V.; Guran, C. Synthesis and Characterization of Mesoporous Magnetite Based Nanoparticles. *Curr. Nanosci.* **2012**, *8* (6), 875–879.
- (138) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (1), 2–10.
- (139) Saadi, R.; Saadi, Z.; Fazaeli, R.; Fard, N. E. Monolayer and Multilayer Adsorption Isotherm Models for Sorption from Aqueous Media. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32* (5), 787–799.
- (140) Gabor, A. E.; Davidescu, C. M.; Negrea, A.; Ciopec, M.; Butnariu, M.; Ianasi, C.; Muntean, C.; Negrea, P. Lanthanum Separation from Aqueous Solutions Using Magnesium Silicate Functionalized with Tetrabutylammonium Dihydrogen Phosphate. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61* (1), 535–542.
- (141) Shi, J.; Li, H.; Lu, H.; Zhao, X. Use of Carboxyl Functional Magnetite Nanoparticles as Potential Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60* (7), 2035–2041.
- (142) Zhou, X.; Zhou, X. The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation. *Chem. Eng. Commun.* **2014**, *201* (11), 1459–1467.
- (143) Chen, H.; Zhao, J.; Dai, G.; Wu, J.; Yan, H. Adsorption Characteristics of Pb(II) from Aqueous Solution onto a Natural Biosorbent, Fallen Cinnamomum Camphora Leaves. *Desalination* **2010**, *262* (1–3), 174–182.
- (144) Hadi, M.; Samarghandi, M. R.; McKay, G. Equilibrium Two-Parameter Isotherms of Acid Dyes Sorption by Activated Carbons: Study of Residual Errors. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160* (2), 408–416.
- (145) Salmimies, R.; Vehmaanperä, P.; Häkkinen, A. Acidic Dissolution of Magnetite in Mixtures of Oxalic and Sulfuric Acid. *Hydrometallurgy* **2016**, *163*, 91–98.
- (146) BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES. Database Aqueous species <http://thermoddem.brgm.fr/data/espece.php?espece=a&i=453> (accessed Apr 3, 2017).
- (147) Fabian, L. Diseño de Un Procedimiento Para La Separación de Los Iones Tierras Raras, Lantano(III), Cerio(III), Praseodimio(III) Y Neodimio(III) Mediante Membranas Líquidas Emulsificadas Utilizando Como Agentes Transportadores Extractantes Organofosforados, Universidad de Chile, 2013.

PUBLICACIONES Y TRABAJOS PRESENTADOS A CONGRESOS

a) Publicaciones

Autores y Título	Revista, Volumen, Página inicial, Final, Año
<p><u>Autores:</u> C. basualto*, F. L.Valenzuela, L. molina, J. P. Muñoz, E. FuenteS, J. Sapag</p> <p><u>Título:</u>“STUDY OF THE SOLVENT EXTRACTION OF THE LIGHTER LANTHANIDE METAL IONS BY MEANS OF ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS”</p>	<p>J. Chil. Chem. Soc., 58(2): 1785-1789, (2013)</p>
<p><u>Autores:</u> C. Basualto, J. Gaete, L. Molina, F.Valenzuela, C. Yañez, Jose F Marco</p> <p><u>Título:</u> “LANTHANIDE SORBENT BASED ON MAGNETITE NANOPARTICLES FUNCTIONALIZED WITH ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS”</p>	<p>Sci. Technol. Adv. Mater.,16(3):1-9, (2015)</p>
<p><u>Autores:</u> A. Briso, G. Quintana, V. Ide, C. Basualto, L. Molina, G. Montes, F. Valenzuela</p> <p><u>Título:</u> “INTEGRATED USE OF MAGNETIC NANOSTRUCTURED CALCIUM SILICATE HYDRATE AND MAGNETIC MANGANESE DIOXIDE ADSORBENTS FOR REMEDIATION OF AN ACIDIC MINE WATER”</p>	<p>J. Water Process Eng., 25: 247–257, (2018)</p>
<p><u>Autores:</u> L. Molina, J.Gaete, I. Alfaro, V. Ide, F. Valenzuela, J. Parada, C. Basualto</p> <p><u>Título:</u> “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES FUNCTIONALIZED WITH ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS AND ITS APPLICATION AS AN ADSORBENT FOR La (III), Nd (III) AND Pr (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS”</p>	<p>J. Mol. Liq., 275: 178–191, (2019)</p>
<p><u>Autores:</u> J. Gaete, L. Molina, I. Alfaro, J. Yañez F. Valenzuela, C. Basualto</p> <p><u>Título:</u> “RECOVERY AND SEPARATION OF RHENIUM AND MOLYBDENUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS THAT SIMULATE MINE WATERS USING MAGNETITE NANOPARTICLES FUNCTIONALIZED WITH AMINE-DERIVATE GROUPS”</p>	<p>Miner. Eng.,136:66–76, (2019)</p>

b) Presentaciones a Congresos modalidad de poster.

TITULO	CONGRESO	LUGAR/FECHA	AUTORES/COAUTOR
Study of extraction equilibrium on REE with a number of acid organophosphorous extractants	8 th European Congress of Chemical Engineering	Berlin, Alemania/2011	C.Basualto, L.Molina , J.P. Muñoz
Study of the transport kinetics of rare earth metals through Emulsified Liquid Membranes	62 nd Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE)	Vancouver, Canada/2012	L. Molina , C. Basualto, F. Valenzuela,
Study of the transport of the lighter lanthanide metal ions through emulsified liquid membrane by means of cyanex 272 extractant	5to Seminario internacional de procesos hidrometalúrgicos /Hydroprocess	Santiago, Chile /2013	Lorena Molina , Carlos Basualto, Jaime Sapag, José Gaete
Extracción de los iones lantánidos livianos mediante membranas líquidas emulsionadas utilizando extractantes organofosforados como agentes transportadores	XXX Jornadas Chilenas de Química	Pucón, Chile /2013	L. Molina C. , C. Basualto F., F. Valenzuela L., J.Sapag H., J.Gaete C.
Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants	ISEC 2014 International Solvent Extraction Conference	Würzburg, Alemania /2014	Lorena Molina , Carlos Basualto, Jaime Sapag, José Gaete
Lanthanide metals extraction with extractants attached to magnetite nanoparticles surface	6to Seminario internacional de procesos hidrometalúrgicos /Hydroprocess	Viña del Mar, Chile /2014	José Gaete, Lorena Molina , Fernando Valenzuela and Carlos Basualto,
Molybdenum extraction from aqueous solution by means of amine derivate groups-functionalized magnetite nanoparticles	7to Seminario internacional de procesos hidrometalúrgicos /Hydroprocess	Antofagasta, Chile/2015	José Gaete, Lorena Molina , Fernando Valenzuela and Carlos Basualto,

Extracción de los iones lantánidos livianos mediante membranas líquidas emulsionadas utilizando una mezcla extractantes organofosforados, D2EHPA-CYANEX 272, como agentes transportadores	32° Congreso Latinoamericano de Química y XXXI Jornadas Chilenas de Química	Concepción, Chile/2016	L. Molina C. , C. Basualto F., F. Valenzuela L., J. Gaete C y M. Araya
Síntesis y caracterización de un material adsorbente de cobre basado en nanopartículas de magnetita funcionalizadas con LIX 860	32° Congreso Latinoamericano de Química y XXXI Jornadas Chilenas de Química	Concepción, Chile/2016	Daniel Navarro, Lorena Molina , José Gaete, Carlos Basualto y Fernando Valenzuela
Molybdenum(VI) sorption based on magnetite nanoparticles functionalized with amine derivatives groups	32° Congreso Latinoamericano de Química y XXXI Jornadas Chilenas de Química	Concepción, Chile/2016	José Gaete, Lorena Molina , Daniel Navarro, Carlos Basualto and Fernando Valenzuela
Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes organofosforados y su aplicación en la adsorción de iones lantánidos livianos.	4° Congreso Nacional de Nanotecnología	Olmue, Chile/2016	L. Molina , C. Basualto, J. Gaete, M. Araya
Extracción de Molibdeno (VI) y Arsénico (V) en solución acuosa mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes comerciales Aliquat 336 y Alamine 336.	4° Congreso Nacional de Nanotecnología	Olmue, Chile/2016	Mireya Araya, Carlos Basualto, Lorena Molina y José Gaete.
Extracción de Molibdeno (VI) mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos amino sustituidos	4° Congreso Nacional de Nanotecnología	Olmue, Chile/2016	José Gaete, Carlos Basualto, Lorena Molina , Ian Alfaro y Mireya Araya
Potencial aplicación de Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), funcionalizadas con extractantes ácidos organofosforados, en la	31° Congreso Argentino de Química	Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina/2016	L. Molina , J. Gaete, M. Araya, C. Basualto y F. Valenzuela,

adsorción de iones lantánidos livianos.			
Extracción de Molibdeno(VI) mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos amina terciaria y cuaternaria	31° Congreso Argentino de Química	Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina/2016	José Gaete, Lorena Molina , Carlos Basualto, Ian Alfaro y Mireya Araya
Adsorción de molibdeno y lantánidos mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con amina cuaternaria y ácido carboxílico	VI Encuentro Regional de Ingeniería Química	Montevideo, Uruguay/2017	Gaete J., Basualto C., Molina L. , Araya M., Alfaro I., Villalobos L., Valenzuela, F.

ANEXO (1)

a) Modelo de Langmuir

Tabla 38. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Langmuir.

Langmuir							
Adsorbente	ion	q_{me} ($mg \cdot g_{NPM}^{-1}$)	$q_{mL}(IC\ 95\%)$ ($mg \cdot g_{NPM}^{-1}$)	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	R_L ($C_0=10-100\ ppm$)	R^2	χ^2
NPM-C272	La	6,61±0,25	7,42±0,13	0,198	0,038-0,318	0,996	0,023
	Ce	6,71±0,26	7,00±0,15	0,498	0,151-0,359	0,993	0,047
	Pr	7,66±0,30	9,01±0,53	0,147	0,002-0,253	0,970	0,270
	Nd	4,78±0,33	5,43±0,20	0,238	0,010-0,232	0,989	0,043
	Sm	5,96±0,36	6,84±0,44	0,125	0,004-0,346	0,968	0,160
NPM-C301	La	7,61±0,34	8,88±0,55	0,182	4E-4-0,171	0,962	0,349
	Ce	6,32±0,81	7,29±0,35	0,171	0,006-0,254	0,985	0,092
	Pr	8,18±0,39	9,22±0,53	0,195	0,066-0,363	0,966	0,329
	Nd	8,04±0,52	9,63±0,35	0,098	0,259-0,609	0,989	0,094
	Sm	5,91±0,22	7,09±0,47	0,131	0,085-0,448	0,978	0,978
NPM-D2PA	La	8,32±0,32	9,78±0,54	0,151	0,003-0,249	0,973	0,294
	Ce	8,13±0,09	8,90±0,45	0,395	0-1,7E-4	0,972	0,306
	Pr	8,68±0,03	9,81±0,38	0,177	0,137-0,463	0,991	0,109
	Nd	8,86±0,51	11,7±0,45	0,073	0,045-0,516	0,994	0,074
	Sm	7,25±0,23	8,91±0,30	0,086	0,115-0,545	0,993	0,061

b) Modelo de Freundlich

Tabla 39. Parámetros de equilibrio y estadísticos para el modelo de Freundlich.

Freundlich					
Adsorbente	ion	K_F $L^{1/n} \cdot mg^{1-1/n} \cdot g^{-1}$	$1/n_F$	R^2	χ^2
NPM-C272	La	2,78	0,230	0,978	0,138
	Ce	3,66	0,166	0,995	0,034
	Pr	2,88	0,262	0,928	0,647
	Nd	2,43	0,189	0,977	0,087
	Sm	2,15	0,257	0,922	0,394
NPM-C301	La	3,40	0,220	0,911	0,815
	Ce	2,46	0,258	0,963	0,232
	Pr	3,39	0,236	0,948	0,510
	Nd	2,38	0,309	0,992	0,067
	Sm	1,95	0,302	0,960	0,223
NPM-D2PA	La	3,10	0,264	0,926	0,792
	Ce	4,70	0,158	0,937	0,698
	Pr	3,05	0,286	0,984	0,186
	Nd	2,00	0,393	0,965	0,429
	Sm	1,90	0,337	0,978	0,187

c) Modelo de Sips

Tabla 40. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Sips.

SIPS							
Adsorbente	ion	q_{ms}	K_s	$1/n_s$	R_s	R^2	χ^2
		mg·gNPM ⁻¹	L ^{1/n} ·mg ^{-1/n}		(C ₀ =10-100 mg·L ⁻¹)		
NPM-C272	La	7,3±0,4	0,180	1,08	0,038-0,318	0,996	0,0283
	Ce	8,6±1,4	0,566	0,50	0,151-0,359	0,998	0,0172
	Pr	7,8±0,2	0,017	2,25	0,002-0,253	0,991	0,0776
	Nd	5,1±0,3	0,111	1,48	0,010-0,232	0,990	0,0501
	Sm	5,9±0,2	0,013	2,17	0,004-0,346	0,991	0,0441
NPM-C301	La	7,8±0,1	0,008	2,76	4E-4-0,171	0,997	0,0301
	Ce	6,5±0,3	0,055	1,73	0,006-0,254	0,990	0,0681
	Pr	9,5±1,9	0,217	0,91	0,066-0,363	0,958	0,4067
	Nd	12,3±3,0	0,144	0,65	0,259-0,609	0,995	0,0440
	Sm	7,3±1,8	0,140	0,94	0,085-0,448	0,971	0,1662
NPM-D2PA	La	8,5±0,2	0,025	2,08	0,003-0,249	0,994	0,0684
	Ce	8,3±0,2	0,145	1,70	0,003-0,120	0,999	0,0093
	Pr	11,4±2,3	0,213	0,73	0,137-0,463	0,992	0,0969
	Nd	10,2±0,4	0,041	1,36	0,045-0,516	0,998	0,0269
	Sm	9,1±1,2	0,091	0,96	0,115-0,545	0,991	0,0762

d) Modelo de Temkin

Tabla 41. Parámetros estadísticos y de equilibrio para el modelo de Temkin.

Temkin						
Adsorbente	ion	B_T $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b_T $(\text{KJ/mol})\cdot(\text{g/mg})$	A_T $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	χ^2
NPM-C272	La	1,30	1,91	3,90	0,988	0,078
	Ce	0,94	2,63	3,76	0,997	0,018
	Pr	1,76	1,41	1,92	0,948	0,467
	Nd	0,83	3,00	1,29	0,981	0,071
	Sm	1,34	1,85	1,66	0,943	0,289
NPM-C301	La	1,58	1,57	3,42	0,930	0,642
	Ce	1,39	1,78	2,49	0,974	0,163
	Pr	1,63	1,52	3,70	0,959	0,403
	Nd	1,93	1,29	1,26	0,995	0,038
	Sm	1,44	1,72	1,56	0,972	0,157
NPM-D2PA	La	1,93	1,29	1,91	0,949	0,545
	Ce	1,20	2,07	2,49	0,945	0,605
	Pr	1,91	1,30	2,41	0,992	0,097
	Nd	2,70	0,92	0,62	0,989	0,129
	Sm	1,88	1,32	0,92	0,989	0,095