



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE QUIMICO

FABIAN ALBERTO LABRA GONZÁLEZ

“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”

DIRECTOR DE MEMORIA:

Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química

PROFESOR PATROCINANTE:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Profesor Titular, Químico
Master Ingeniería Química

2013

Agradecemos a:

- **FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N°1100201**
- **CYTEC Chile por los extractantes CYANEX suministrados**
- **ENEX Chile S.A. por el solvente kerosene suministrado**

AGRADECIMIENTOS

Luego de realizar este arduo trabajo que significó tantas horas de esfuerzo y dedicación, pero que al final siento que valió la pena. Sólo me resta agradecer de forma sincera y espontánea a tantas personas que fueron un gran y real aporte de forma directa o indirecta, tanto en ésta última etapa (memoria), así como en mi formación educacional durante todo el proceso universitario. Ya sea aportando en sus conocimientos, dando su opinión, aconsejando, acompañando, distraendo, es decir, sólo estando presente.

Primero a mi familia, mi sustento en todo sentido, con la cual hemos pasado buenos y malos momentos, creo que como toda familia. Pero la mía, la que me tocó en la vida, no la cambiaría por nada. Gracias a mi madre y mi padre por estar siempre presentes, apoyándome, aguantándome y queriéndome tanto. A mi hermana, pilar fundamental en mi vida, a pesar de no expresarnos nuestros sentimientos constantemente, quien sabe del cariño inmenso que le tengo. A mis tíos, mi abuelo, mis primos, mi manager (Rolo), etc. todos son gran parte de esto.

Segundo no puedo dejar de agradecer a mi profesor guía. Gracias profesor Carlos Basualto, por darme la oportunidad de realizar esta memoria bajo su dirección, por compartir gratos momentos y porque en malos momentos me comprendió y apoyó. Le deseo lo mejor, su capacidad y conocimientos son impresionantes, por lo cual no dudo su éxito en todo sentido.

Luego son tantos, “hermanos”, compañeros, amigos y *partners* que tengo presente en mi memoria que no sé por dónde empezar. A mis “Shuperamigosh” que siempre fueron distracción en toda mi etapa educacional y se agradece. Sé que algunos se sentirán menos considerados por no escribirles más pero no puedo dar una reseña de cada uno: Beto, Franci, Nenuco, Pato, Rony, Roro, Tatan, Teñe, saben que más que amigos son mis hermanos de la vida. Gracias por su apoyo incondicional. Principalmente a mi compadre por estar en los buenos y malos momentos que viví y que a veces creyó más en mí que yo mismo. Además, agradecerles a mis dos grandes amigos Franci y Caro por la oportunidad de ser padrino de mi hermosa ahijada, a quien quiero con mi vida. También debo mencionar a mis nuevas amigas

del grupo Tete, Feña, Nico, Rayo, Mane y por supuesto a Marce que fue el apoyo necesario e incondicional para finalizar esta memoria. Muchas gracias.

A mi ami-hermano Miguel que a pesar de la distancia lógica que se genera al terminar el proceso educacional de enseñanza media, la amistad pudo más y seguimos en contacto y espero que sea así por el resto de nuestras vidas.

A mis amigos y compañeros de universidad Mario, Lucas, Pabloski, Perrin, Carucha, Guaje, Pamela, Pato, Mono, Niko Luis, Jesús, Peter, Chela, Seba, Facó, Rulo, Renzo, entre otros, principalmente, a mis dos grandes amigos en la U: Rusio y Pia. Gracias por estar ahí conmigo y apoyarme siempre amigo y compañero de estudios y trabajos Rusio. Y Pia gracias por todo, por ser mi mejor amiga, con la que puedo confiar ciegamente y compartir grandes momentos.

También le debo agradecer a todo aquel que me apoya y me da fuerzas en el trabajo: compañeros, jefes, gerente de Bagó, Roberto, Marce, Carmen, Roxana, Loreto, Lina, Katy, Campeón, Katia, Nicol, Patita, Millares, Claudio, Antonio, Dalton y, principalmente, a Roxana. Además mis ex compañeras Luz y Claudia. También a todo mi grupo Folclórico que me ha sabido esperar.

A mis amigos que aparecieron en mi vida sin pensarlo y que no puedo agregar a ningún grupo, como mi querida Tunita, tía Maggi, Paula, Pao, Miguel, Guayo, Los peque que los extraño a todos un montón y espero poder volver a España pronto. A Marimon mi amigo y sensei de Squash.

Y claramente no puedo dejar de mencionar a mis compañeros de laboratorio, grandes compañeros y amigos. Nunca pensé generar tan lindo vínculo con ellos. Gracias de todo corazón Vivi, Caro, Luchin, Vistor, Iza y Lore mi pseudo tutora de tesis, además de los nuevos integrantes del laboratorio, Carla, Alicia y, principalmente, Navarro y Esponja. Sé que les irá excelente y les agradezco los buenos momentos vividos.

Es sumamente difícil mencionar a cada uno que haya aportado su granito de arena en mi proceso universitario, no alcanza el papel ni la memoria. Si se me olvida alguien perdón, pero que sepa que si se encuentra en mi corazón.

Muchas Gracias.

*Lo que vale no es una victoria ocasional,
lo que realmente cuenta son muchos
pequeños triunfos sucesivos
...Robert J. Ringer*

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	7
2.1. Objetivo general	7
2.2. Objetivos específicos	7
3. PARTE EXPERIMENTAL	8
3.1. Reactivos y equipos	8
3.1.1. Reactivos orgánicos	8
3.1.2. Reactivos inorgánicos	11
3.1.3. Equipos y materiales	12
3.2. Procedimiento experimental	14
3.2.1. Técnica ICP-MS	14
3.2.2. Experimentos de separación mediante membrana líquida emulsificada	14
3.2.3. Experimentos de cinética	15
3.2.4. Experimentos de separación mediante extracciones múltiples	16
4. RESULTADOS Y DISCUSION	18
4.1. Marco teórico membranas líquidas emulsificadas	18
4.1.1. Fundamento teórico de transferencia de iones a través de MLE	19
4.2. Desarrollo de una metodología de separación de elementos lantánidos	22
4.2.1. Comportamiento de extracción de duplas de ETR	22
4.2.2. Cinética de extracción de los iones ETR	24
4.2.2.1. Modelo matemático simplificado para la cinética de extracción de los iones ETR	25
4.2.3. Separación de lantano	29

4.2.3.1. Proyección de separación mediante extracciones múltiples.....	29
4.2.3.2. Experimentos de separación mediante extracciones múltiples	30
4.2.4. Separación de cerio	31
4.2.4.1. Comportamiento de extracción de la triplete Ce, Pr y Nd	32
4.2.4.2. Comportamiento de extracción del elemento cerio mediante oxidación de Ce^{+3} a Ce^{+4}	33
4.2.5. Separación praseodimio y neodimio	35
4.2.5.1. Experimentos de extracción y transferencia añadiendo agentes complejantes.	36
4.2.5.2. Experimentos de extracción y transferencia añadiendo agentes sinérgicos ..	39
4.3. Diseño de separación de La, Ce, Pr y Nd basado en etapas MLE	43
5. CONCLUSIONES.....	47
6. BIBLIOGRAFIA.....	48

RESUMEN

En esta memoria de título se propone una ruta de separación de los iones metálicos TR, lantano (III), cerio (III), praseodimio (III), neodimio (III), simulando las concentraciones aproximadas de una solución de lixiviación de bastnaesita, mediante membranas líquidas emulsificadas, utilizando extractantes organofosforados como agentes transportadores. Se busca que en cada etapa se provoque la separación de cada elemento, favoreciendo su extracción hacia la fase membrana y/o hacia la fase acuosa interna o permaneciendo mayoritariamente sin extraer en el refino. De este modo, se intenta obtener soluciones acuosas enriquecidas de cada uno de los elementos, de manera que pueda ser considerada como solución de pureza superior al 80%.

Mediante un estudio cinético de extracción, incorporando todos los elementos lantánidos a la fase acuosa de alimentación, se determinó que el tiempo óptimo para la separación de los elementos lantánidos es de 15 minutos, debido a que en este tiempo se logran los máximos porcentajes de extracción y transferencia.

En primera instancia se realizó un estudio de comportamiento de extracción de todas las duplas posibles de elementos lantánidos, formadas entre lantano, cerio, praseodimio y neodimio, con el fin de proponer una posible ruta de separación entre ellos mediante Membranas Líquidas Emulsificadas. En este estudio se varió la concentración del transportador CYANEX 272 entre 1,25 y 5 mM, a pH 4 amortiguado con ácido 3-cloropropiónico 0,2 M. Así se determinó que luego de tres etapas de contacto se obtiene una solución acuosa rica en lantano con una pureza de 86,5% y un rendimiento de 27,9%. Sin embargo, la proyección de extracción, basada en los coeficientes de distribución de lantano obtenido del estudio de duplas, indicaba que debía obtenerse una solución de lantano de pureza prácticamente 100%, con un rendimiento de 49,1%. Esta diferencia de resultados se debió a que la proyección de extracción requiere del reacondicionamiento de la fase acuosa refino a las condiciones de la alimentación inicial.

En segunda instancia se trabajó con una solución que contenía sólo cerio, praseodimio y neodimio, en base a la suposición de que el lantano fue separado completamente. Debido a que en las condiciones experimentales anteriores no era posible separar alguno de estos tres elementos, se optó por agregar el agente oxidante peróxido de hidrógeno al medio acuoso de alimentación para provocar la oxidación del elemento cerio desde el estado +3 a +4. Este cambio requirió de una disminución del pH inicial a 2,5, dado que no es posible tener en

solución acuosa el ión Ce^{+4} a pH más altos que 3 porque precipita como hidróxido. Por otro lado, es conocido que la extracción de Ce^{+4} es prácticamente nula y deficiente para los iones $+3$ de praseodimio y neodimio con el extractante CYANEX 272. Por este motivo, se optó por el extractante D2EHPA, de la misma familia organofosforados, pero de mayor fuerza ligante. Con estas condiciones de trabajo, se obtuvo como proyección de resultado que, con dos etapas de contacto de la alimentación Ce^{+4} , Pr^{+3} y Nd^{+3} con emulsión primaria, se puede obtener una solución acuosa de refino rica en cerio con una pureza muy cercana al 100% y rendimiento del 33,3%.

Una vez alcanzadas las separaciones de lantano y cerio desde soluciones que contenían los cuatro elementos lantánidos, el estudio se enfocó en la separación de la dupla praseodimio/neodimio utilizando dos alternativas: una incluyendo agentes complejantes o enmascarantes en la solución acuosa de alimentación y, la otra, agentes sinérgicos en fase membrana. Los resultados indicaron que la incorporación de agentes complejantes, tales como I^- , SCN^- , citrato e imidazol, no presentaron efectos significativos en la separación de ambos elementos, mientras que la inclusión de los agentes sinérgicos TBP y TOPO generaron, en el mejor de los casos, un coeficiente de separación de neodimio/praseodimio en la fase acuosa interna de 0,84 para el caso TBP 100 mM. Mediante una proyección de este coeficiente de separación se determinó que es necesario efectuar cinco etapas de contacto de la alimentación con emulsión primaria, donde el praseodimio se concentra en la fase acuosa interna y el neodimio permanece en la fase orgánica, dando una solución acuosa rica en praseodimio con una pureza de casi el 100% y un rendimiento de 5,6%.

Si bien en algunos casos los rendimientos son bajos, la capacidad de reprocesamiento de los residuos es fácil de realizar de forma simple y directa, razón por la cual la metodología posee un gran potencial de aplicación en la separación de estos elementos lantánidos mediante membranas líquidas emulsificadas, utilizando la familia de transportadores organofosforados.

SUMMARY

This Thesis proposes a separation route for the lanthanide metal ions, lanthanum (III), cerium (III), praseodymium (III) and neodymium (III), from a sample that simulates the approximate concentrations of a leaching solution of bastnaesite, by means of Emulsified Liquid Membranes using organophosphorus extractants as transport agents. The purpose is to achieve the separation of each element by their extraction into the membrane phase and/or to the internal aqueous phase or eventually remained mostly in the raffinate.

By means of a kinetic study of extraction for all lanthanide elements contained into the feed aqueous phase it was determined that the optimal time for extracting and transferring the elements is 15 minutes, because from this time the maximum extraction and transfer percentages are achieved.

Firstly, we conducted a study of extraction behavior of all possible pairs of lanthanide elements, formed between lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium, in order to propose a possible route of separation for them by means of Emulsified Liquid Membrane methodology. In this study, the concentration of the CYANEX 272 carrier was varied between 1.25 and 5 mM, bufferized at pH 4 with 3-chloropropionic acid 0.2 M. Under these working conditions it was determined that after three stages of contact an aqueous solution rich in lanthanum having a purity of 86.5% and a yield of 27.9% is obtained. However, the analysis of the extraction through the distribution coefficients, obtained from the extraction study of lanthanide pairs, indicated that a lanthanum solution almost purity of 100% with a yield of 49.1 is obtained. These differences in results are due to that the extraction steps projection requires readjustment of operational conditions on the raffinate to the initial conditions on the feed solution.

Secondly, a solution containing cerium, praseodymium and neodymium, based on the assumption that the lanthanum was completely removed, was used as feed solution. Due to in the previous experimental conditions it was not possible to separate one of these three elements it was decided to add hydrogen peroxide as oxidizing agent to the feed solution, in order to cause the change of the oxidation state in the cerium element from 3+ to 4+. Additionally, this modification considered the decreasing of the initial pH value from 4 to 2.5, since it is not possible to have the Ce^{4+} ions in aqueous solution at pH higher than 3, because it is precipitated as hydroxide. Furthermore, it is known that the extraction of the Ce^{4+} ions is low and those of praseodymium and neodymium 3+ ions are deficient with the extractant

CYANEX 272. For this reason, the extractant D2EHPA from the same organophosphorus family but of higher strength binder, was chosen. At these working conditions, by a projection of this result, is necessary to make two contact steps of the feed solution containing Ce^{4+} , Pr^{3+} and Nd^{3+} with a primary emulsion for obtaining a cerium-rich raffinate, with a purity around 100% and a 33.3% yield.

Once the separations of lanthanum and cerium from solutions containing the four lanthanide elements are achieved, the study was focused on the separation of the praseodymium/neodymium pair of elements using two alternatives: one of them include complexing or masking agents contained in aqueous solution and, the other, one synergistic agent in the membrane phase. The obtained results indicated that the addition of complexing agents, such as I^- , SCN^- , citrate and imidazole have not significant effect on the separation of the two elements, while the inclusion of TBP and TOPO as synergistic agents generated, in the best cases, a separation coefficient in the internal aqueous phase for neodymium/praseodymium of 0.84, when 100 mM of TBP is used. By means of a analysis of this separation coefficient, was established that it is necessary to make five contact steps of the feed solution with a primary emulsion, where the praseodymium is concentrated in the inner aqueous phase and neodymium remains in the organic phase, for giving a rich-praseodymium aqueous solution having near 100% purity and a 5.6% yield.

Although in some cases the yields are low, the capacity for waste reprocessing is easy to perform in a simple and direct way. For this reason the method has great potential for application in the separation of these lanthanide elements by means of emulsified liquid membranes using the organophosphorus family as carrier.

1. INTRODUCCIÓN

El grupo de Elementos Tierras Raras (ETR) corresponde al conjunto de 17 elementos pertenecientes al grupo IIIB de la tabla periódica, tal como se muestra en la Figura 1. Están constituidos por el escandio de 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.¹ Este grupo de lantánidos a su vez suele dividirse en dos categorías: Los ETR livianos, *light rare-earth elements* (LREEs) y los ETR pesados, *heavy rare-earth elements* (HREEs). Esta clasificación se basa en que los LREEs tienen electrones desapareados en el nivel 4f, en cambio los HREEs tienen electrones pareados en el mismo nivel. Los LREEs incluyen los elementos comenzando desde lantano hasta el samario y los HREEs incluyen los elementos comenzado desde europio hasta el lutecio, además se adiciona el itrio.²

PERIODO	Periodic Table of The Elements																		VIIIA																	
	GROUP IA												IIIA		IVA		VA			VIA		VIIA														
1	1	H																2	2	He																
2	3	Li	4	Be											5	6	B	7	C	8	N	9	O	10	F	10	Ne									
3	11	Na	12	Mg											13	14	Al	15	Si	16	P	17	S	18	Cl	18	Ar									
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6	55	Cs	56	Ba	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn		
7	87	Fr	88	Ra	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Uun	111	Uuu	112	Uub														
	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

Figura 1. Tabla periódica destacando los elementos lantánidos

Los lantánidos son los elementos pertenecientes al bloque 4f de la tabla periódica, poseen propiedades químicas y fisicoquímicas muy similares y para la mayoría de los elementos el único estado de oxidación estable en solución acuosa es el trivalente (Ln^{+3}).

Los ETR son altamente electropositivos y forman compuestos de naturaleza esencialmente iónica. Además del estado de oxidación trivalente Ln^{+3} se han observado en algunos casos la existencia de especies del tipo Ln^{+2} y Ln^{+4} , aunque estos estados siempre son menos estables que el estado +3, a excepción del Eu^{+2} y, en particular, el Ce^{+4} que presenta una marcada estabilidad en ambientes oxidantes.³

La contracción lantánida que es la disminución en el radio iónico desde el lantano al lutecio,⁴ es la causa original de muchas características del comportamiento químico extremadamente similar de los ETR. La Tabla 1 resume el conjunto de configuraciones electrónicas, estados de oxidación y radio iónico inherente de cada elemento tierra rara.

Tabla 1. Configuraciones electrónicas, estados de oxidación y radios iónicos de las TR

Número (Z)	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica	Estado de oxidación	Radio iónico (Å) ⁵
21	Escandio	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	0,745
39	Itrio	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	0,900
57	Lantano	La	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	+3	1,045
58	Cerio	Ce	[Xe] 4f ² 6s ²	+3,+4	1,010
59	Praseodimio	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	+3,+4	0,997
60	Neodimio	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	+3	0,983
61	Prometio	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	+3	0,970
62	Samario	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	+2,+3	0,958
63	Europio	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	+2,+3	0,947
64	Gadolinio	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3	0,938
65	Terbio	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	+3,+4	0,923
66	Disproso	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	+3	0,912
67	Holmio	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	+3	0,901
68	Erbio	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	+3	0,890
69	Tulio	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	+2,+3	0,880
70	Iterbio	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	+2,+3	0,868
71	Lutecio	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	+3	0,861

Se podría pensar que la denominación “tierras raras” se debe a la escasez de estos elementos en la corteza terrestre, lo cual es incorrecto. En la actualidad se sabe que su abundancia relativa está por encima de muchos elementos, tales como, plomo, cesio, plata, cadmio, mercurio, entre otros.⁶ Específicamente los elementos tales como cerio, itrio y neodimio son más abundantes que el plomo y más abundantes aún que el oro y el platino. El término “tierras” es una denominación antigua de los óxidos; el término “raras” surgió porque a principios del siglo XX estos elementos eran raramente utilizados debido a sus propiedades

físicas y químicas extremadamente similares⁷ que dificultaban su separación a partir de minerales.

En la actualidad, la gran versatilidad que genera tanto en diseños como fabricación de nuevos materiales, ha incrementado varias veces la demanda de los ETR a nivel mundial. Entre estos materiales se pueden destacar: aditivos para aceros y nuevas aleaciones, imanes 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. Variados equipos de uso diario, están constituidos de alguna forma por estos elementos, como por ejemplo en laser,⁸ tubos de rayos catódicos de los televisores, batería y sensores de automóviles, monitores y pantallas LCD, ampolletas de bajo consumo, imanes,^{9,10} aleaciones,^{11,12} superconductores,¹³ vidrios de lentes ópticos,¹⁴ pilas de combustible, lámparas fluorescentes, catalizadores, entre otros.^{15,16,17}

Principalmente los ETR se encuentran en depósitos de minerales como bastnaesita, monazita y xenotima, siendo el primero el más abundante en la corteza terrestre. Una composición química típica se describe en la tabla 2.

Tabla 2. Composición porcentual común de ETR en los minerales de bastnaesita, dependiendo de su procedencia^{18,19}

Rare-earth element	Bastnäsite	
	Mountain Pass, Calif., United States ¹⁸	Bayan Obo, Inner Mongolia, China ¹⁹
Yttrium	0.10	trace
Lanthanum	33.20	23.00
Cerium	49.10	50.00
Praseodymium	4.34	6.20
Neodymium	12.00	18.50
Samarium	0.80	0.80
Europium	0.10	0.20
Gadolinium	0.20	0.70
Terbium	trace	0.10
Dysprosium	trace	0.10
Holmium	trace	trace
Erbium	trace	trace
Thulium	trace	trace
Ytterbium	trace	trace
Lutetium	trace	trace
Total	100	100

La producción mundial de óxidos de tierras raras ha tenido un aumento exponencial, donde China suministra más del 97% de la demanda mundial. Estimándose que para el año 2015 su propia demanda supere su oferta.^{20,21,22,23,24} En la Figura 2 se presenta la evolución de la producción mundial de Óxidos de Tierras Raras (OTR).

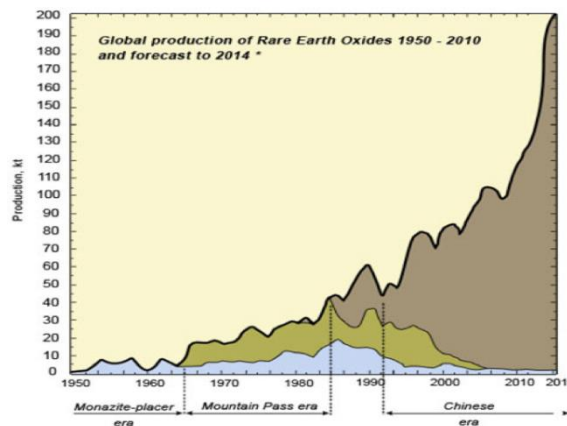


Figura 2. Producción mundial de óxidos de tierras raras 1950-2014

A medida que la demanda mundial de ETR aumenta, también lo hacen los problemas entre países por la necesidad de utilizarlos. Los principales países que manufacturan especies de alta tecnológicas (China, EEUU, Japón, entre otros) se encuentran divididos por este tema, más aún cuando China el mayor productor ha reducido la exportación de ETR privilegiando su mercado interno dirigiendo el uso de estos en nuevas tecnologías.^{25,26,27}

La necesidad de obtener ETR con altos grados de pureza y a costos menores motiva la generación de nuevas metodologías de obtención y purificación.²⁸

Investigaciones de prospección minera han destacado la importancia de los ETR contenidos en los minerales de hierro, así como también en los minerales de titanio y fosfato situados en la III y IV regiones de nuestro país. Las reservas y su potencial no se han cuantificado aún, pero se calcula que son de importancia. Las fuentes minerales que contienen mayores concentraciones de ETR se encuentran en las apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$) distribuidas en los depósitos de hierro “El Algarrobo”, cerca de Vallenar.²⁹ Los elementos presentes en mayor proporción son lantano, cerio, itrio y neodimio, que constituyen más del 80% de este grupo.

Dadas sus propiedades químicas y fisicoquímicas extremadamente similares los ETR son muy difíciles de separar. En algunos casos se logran separaciones óptimas mediante la conversión a otro estado de oxidación de estabilidad adecuada, como es el caso del cerio y europio.^{30,31,32} En cambio para el resto de los lantánidos el proceso de separación se ha convertido en un gran desafío y en una materia que aún está en desarrollo, de hecho la separación y aislamiento a nivel industrial fue sólo posible a partir de la segunda mitad del siglo XX. Desde entonces se han descrito diversos métodos de preparación y separación de

ETR, pero ninguno de ellos en forma clara y definida. Sin embargo, los más utilizados han sido aquellos que se realizan vía soluciones acuosas, entre los que destacan claramente:

- Sistema sólido-líquido. En el cual se hace uso de precipitación fraccionada o cristalización o intercambio iónico. La precipitación química presenta problemas tales como la redisolución de sus precipitados y la gran cantidad de reactivos necesarios para generar dicha precipitación, lo cual termina constituyendo otra fuente de contaminación. Por otro lado, las técnicas de intercambio iónico son principalmente utilizadas para la producción de pequeñas cantidades de los ETR más pesados.^{33,34,35}
- Sistema líquido-líquido. En la cual se considera principalmente extracción por solventes (SX). Es el proceso de extracción más utilizado, debido a sus facultades de alta selectividad y sus reducidos costos de inversión y operación.^{36,37,38} Sin embargo, aún no existe un procedimiento claro y conocido que se encuentre patentado.

En términos generales, la aplicación de la técnica de extracción por solventes a la separación y purificación de los elementos lantánidos, usualmente, en primera instancia considera su separación en dos grupos, los LREE y los HREE, dado que presentan elevados factores de separación entre ellos. En particular, en el caso de la separación de praseodimio de samario este factor tiene un valor que varía entre 10 y 35,³⁹ y para gadolinio de samario varía entre 4,4 y 5,1.^{40,41}

Una vez que se ha logrado la separación en grupos de elementos livianos y pesados se debe procurar la utilización de un extractante más selectivo que permita una discriminación más fina. Los extractantes organofosforados derivados de los ácidos fosfórico,⁴² fosfónico y fosfínico, se han utilizado extensamente con este propósito y se han convertido en los más prometedores dado su desempeño,^{43,44,45,46,47} Entre estos extractantes destacan el ácido di(2-etilhexil)fosfórico y el mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico, conocidos comercialmente como D2EHPA y PC-88, respectivamente.

Sin embargo, la extracción por solvente convencional no está exenta de dificultades técnicas, entre las que se pueden destacar: el requerimiento de un enorme inventario de solventes que normalmente son de elevado valor económico, el gran tamaño de la planta necesaria para lograr la separación deseada, pérdidas de solvente por formación de *crud* o borra en la interfase acuosa/orgánica, entre otras.

Por lo cual, una de las alternativas más promisorias que se ha venido estudiando, en particular en sus fundamentos teóricos, es el uso de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) estabilizadas con el uso de sustancias tensoactivas o surfactantes apropiadas y en cantidades adecuadas. La MLE constituye la fase orgánica intermedia que separa a dos fases acuosas mediante la formación de una doble emulsión del tipo W/O/W (water/oil/water). La fase orgánica (fase membrana) contiene una especie transportadora o *carrier* que permite el transporte de las especies metálicas de interés entre las dos fases acuosas, la de alimentación y la de *stripping* o retroextracción. El proceso mediante MLE presentaría la posibilidad de extraer, separar y concentrar selectivamente o colectivamente los iones metálicos presentes en forma diluida en soluciones acuosas, todo esto 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.^{48,49,50,51,52,53}

En la presente memoria de título se propone el estudio de la transferencia de las cuatro especies metálicas, lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III), desde una fase acuosa de alimentación hacia una fase acuosa de retroextracción, utilizando extractantes organofosforados contenidos en una membrana líquida emulsificada. El objetivo es encontrar las condiciones óptimas de transferencia y concentración de este conjunto de iones metálicos para en una etapa posterior, proponer alternativas de rutas de separación.

Esta Memoria forma parte del tercer año del proyecto FONDECYT N° 1100201, cuyo objetivo es diseñar un proceso para separar y concentrar los iones metálicos lantano, cerio, praseodimio y neodimio, desde una solución de lixiviación de bastnaesita mediante Membranas Líquidas Emulsificadas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Proponer un procedimiento de separación de los iones metálicos TR, lantano (III), cerio (III), praseodimio (III), neodimio (III), simulando las concentraciones aproximadas en una solución de lixiviación de bastnaesita, mediante Membranas Líquidas Emulsificadas, utilizando extractantes organofosforados como agente transportador.

2.2. Objetivos específicos

- Lograr la transferencia de cada uno de los iones metálicos de tierras raras incluidos en este estudio a través de dos fases acuosas mediante Membranas Líquidas Emulsificadas.
- Aplicación de modelos de transferencia de iones metálicos a través de la Membranas Líquidas Emulsificadas que permitan interpretar cuantitativamente el fenómeno de transporte.
- Determinar el comportamiento de transferencia simultáneo de los elementos lantánidos y establecer los factores que influyen en la competencia de transporte a través de membranas líquidas.
- Proponer rutas de separación de los elementos lantánidos utilizando membranas líquidas.
- Lograr un proceso de enriquecimiento de cada uno de los iones metálicos lantánidos incluidos en este estudio por medio de una configuración de etapas basadas en la metodología de Membranas Líquidas Emulsificadas, a partir de una solución que contiene los cuatro iones metálicos TR.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y equipos

3.1.1. Reactivos orgánicos

- **Ácido 3-cloropropiónico:** Ácido orgánico soluble en agua y altamente corrosivo. Su fórmula molecular es $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, posee un peso molecular de 108,58 g/mol y un $\text{pK}_a = 3,96$. Su punto de fusión se encuentra entre 37-40 °C. Reactivo para síntesis que fue suministrado por Merck con una pureza de 99,4%.
- **Kerosene:** Combustible utilizado como diluyente, específicamente se utilizó Kerosene de aviación Jet-A1 suministrado por ENEX S.A. Corresponde a una fracción de destilación de petróleo entre 150°C y 350°C. Es una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos, aromáticos y olefínicos que posee un número de átomos de carbono dentro del rango entre $\text{C}_8\text{-C}_{16}$. Solvente insoluble en fase acuosa, que posee un intervalo de densidad que puede variar entre 0,77-0,84 g/cm³ a 15°C y un punto de inflamación entre 65-85°C
- **Monooleato de sorbitan (SPAN 80):** Reactivo suministrado por Merck S.A. cuyo principio activo posee la fórmula molecular $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$ y peso molecular de 428,60 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 3. Corresponde a un reactivo comercial utilizado como surfactante no iónico que posee un valor de balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 4,3 y densidad de 1,0 g/cm³ a 20°C.

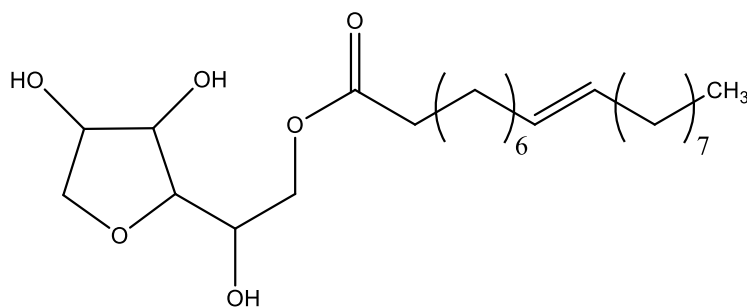


Figura 3. Estructura del SPAN 80

- Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272): Reactivo suministrado por CYTEC Chile cuyo principio activo posee la fórmula molecular $C_{16}H_{35}O_2P$ y peso molecular 290 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 4. Corresponde a un reactivo técnico de aspecto líquido incoloro, su pureza mínima es de 85%, densidad de $0,92 \text{ g/cm}^3$ a 24°C , viscosidad de 142 cp a 25°C y solubilidad en agua de $38 \text{ }\mu\text{g/mL}$ a pH 3,7 a 24°C .

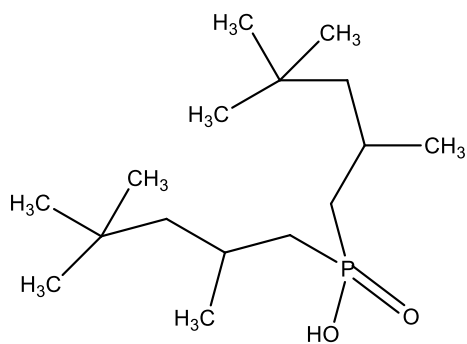


Figura 4. Estructura del extractante CYANEX 272

- Ácido di (2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA): Reactivo suministrado por Merck S.A. cuyo principio activo posee la fórmula molecular $C_{16}H_{35}O_4P$ y peso molecular 322,42 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 5. Corresponde a un reactivo comercial de aspecto líquido incoloro, corrosivo, su pureza mínima es de 95%, de densidad $0,97 \text{ g/cm}^3$ a 20°C .

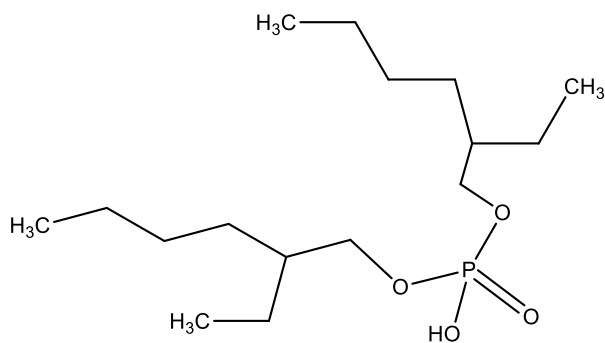


Figura 5. Estructura del extractante D2EHPA

- Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (CYANEX 301): Reactivo suministrado por CYTEC Chile cuyo principio activo posee la fórmula molecular $C_{16}H_{35}S_2P$ y peso molecular 322 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 6. Corresponde a un

reactivo técnico de aspecto líquido verdoso, su pureza mínima es de 78%, de solubilidad en agua es de 7 mg/L, viscosidad 78 cp y densidad $0,95 \text{ g/cm}^3$ a 24°C .

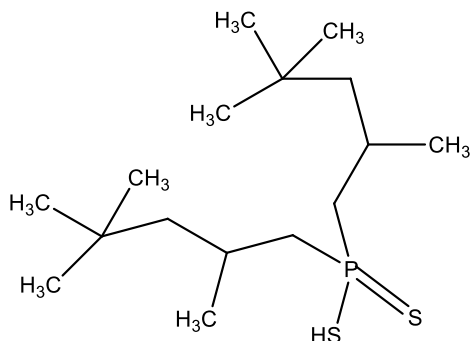


Figura 6. Estructura del extractante CYANEX 301

- Tributil fosfato (TBP): Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuyo principio activo posee la fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ peso molecular $266,31 \text{ g/mol}$. Su estructura se presenta en la Figura 7. Corresponde a un reactivo técnico de aspecto líquido incoloro, de pureza 97% y densidad $0,979 \text{ g/cm}^3$ a 25°C .

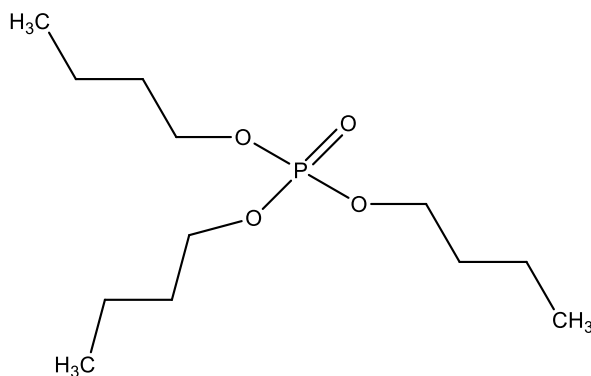


Figura 7. Estructura del extractante TBP

- Óxido de trioctilfosfina (TOPO): Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuyo principio activo posee la fórmula molecular es $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}$ y peso molecular $386,63 \text{ g/mol}$. Su estructura se presenta en la Figura 8. Corresponde a un reactivo de grado técnico de aspecto sólido color blanco, de pureza es de 90% y punto de fusión de $50\text{-}52^\circ\text{C}$.

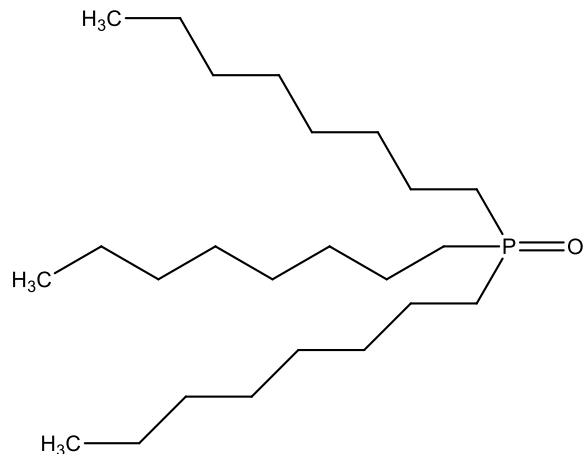


Figura 8. Estructura del extractante TOPO

- Citrato de sodio: Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuya fórmula molecular es $C_6H_8O_7$ y peso molecular de 192,12 g/mol. Corresponde a un sólido cristalino de color blanco, de pureza $\geq 99,5\%$, solubilidad 383 g/L y punto de fusión entre 153-159°C.
- Imidazol: Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuya fórmula molecular es $C_3H_4N_2$ y peso molecular de 68,08 g/mol. Corresponde a un sólido de color blanco, de solubilidad 633 g/L a 20°C y punto de fusión entre 89-90°C.

3.1.2. Reactivos inorgánicos

- Nitrato de lantano (III) hexahidratado: Reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Corresponde a un reactivo de calidad p.a. con 96% de pureza, que presenta un peso molecular de 433,02 g/mol.
- Nitrato de cerio (III) hexahidratado: reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Corresponde a un reactivo de calidad p.a. con 98,5% de pureza, que presenta un peso molecular de 434,23 g/mol.
- Nitrato de praseodimio (III) hexahidratado: Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuya fórmula molecular es $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Corresponde a un reactivo de calidad p.a. con 99,9% de pureza, que presenta un peso molecular de 435,02 g/mol.

- Óxido de neodimio (III): Reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es Nd_2O_3 . Corresponde a un reactivo de calidad p.a. con 99% de pureza, que presenta un peso molecular de 336,48 g/mol.
- Hidróxido de sodio: Reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es NaOH . Corresponde a un reactivo de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.
- Ácido sulfúrico: Reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es H_2SO_4 . Corresponde a un reactivo de calidad p.a. su pureza varía entre 95% y 97%, presenta un peso molecular de 98,08 g/mol y densidad de 1,84 g/mL (20°C).
- Ácido clorhídrico fumante: Reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es HCl . Corresponde a un reactivo de calidad p.a. al 37%, que presenta un peso molecular de 36,5 g/mol y densidad de 1,19 g/mL (20°C).
- Ácido nítrico: Reactivo suministrado por MERCK S.A. cuya fórmula molecular es HNO_3 . Corresponde a un reactivo de calidad p.a. al 65%, que presenta un peso molecular de 63,01 g/mol y densidad de 1,39 g/mL (20°C).
- Peróxido de hidrógeno: Reactivo técnico de 30 volúmenes, cuya fórmula molecular es H_2O_2 .
- Ioduro de potasio: Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuya fórmula molecular es KI . Corresponde a un reactivo de calidad p.a.. Corresponde a un sólido cristalino de color blanco, que presenta un peso molecular de 166,00 g/mol y punto de fusión de 681°C.
- Tiocianato de potasio: Reactivo suministrado por SIGMA-ALDRICH cuya fórmula molecular es KSCN . Corresponde a un reactivo sólido cristalino de color blanco con pureza $\geq 99,0\%$, que presenta un peso molecular de 97,18 g/mol.

3.1.3. Equipos y materiales

- Medición de pH a soluciones acuosa realizada mediante pHmetro OAKLON modelo ION700, provisto de un electrodo de Ag/AgCl y un sensor de temperatura.
- Para realizar la calibración del pH-metro se utilizó estándares Titripac[®] de pH 4, 7 y 10 suministrados por MERCK.

- Los reactivos fueron pesados en una balanza analítica Radwag modelo AS220/C/2, que posee capacidad máxima y mínima de 220 g y 10 mg, respectivamente, con exactitud de 0,1 mg.
- Para la cuantificación de soluciones acuosas de TR, 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).
- Para la preparación de emulsiones primarias (W/O) se utilizó un agitador digital ultraturrax IKA-T25D, de alta cizalla, cuyo rango de velocidad se encuentra entre 3000 y 24000 rpm.
- Para la preparación de membranas cargadas con ETR, se utilizó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW20, provisto de un impulsor de paleta y un agitador de hélice de 4 aspas, contactando en estos experimentos la emulsión primaria y una fase acuosa externa (emulsión secundaria (W/O/W)).
- Para regulación de las temperaturas de las diferentes soluciones que se requieren en la formación de las emulsiones primarias y secundarias, se utilizó un baño termostático Labtech, modelo LWB-122D.
- La ruptura de emulsiones se realizó mediante un coalescedor electrostático que consta de un transformador de alto voltaje, marca Turbolamp 220V/15KV, 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 través de la dispersión.

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1. Técnica ICP-MS

La cuantificación de iones lantánidos en muestras acuosas se realizó con un espectrofotómetro ICP-MS, mediante prestación de servicios en el área de Metrología Química de la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

3.2.2. Experimentos de separación mediante membrana líquida emulsificada

La obtención de membranas líquidas emulsificadas requiere de la preparación de una emulsión doble del tipo W/O/W. Esta preparación se debe realizar en dos etapas, primero la formación de la emulsión primaria y luego, la formación de la emulsión secundaria.

La obtención de la emulsión primara W/O se consiguió al contactar 50 mL de la fase orgánica con 25 mL de la fase acuosa de retroextracción, en un vaso precipitado de 250 mL, luego se aplicó agitación a 5000 rpm durante 4 minutos, con un agitador ultraturrax IKA-T25D. La fase acuosa consistió en una solución de HCl 1 M, mientras que la fase orgánica consistió en una solución que contenía 5 mM del *carrier* CYANEX 272 y 0,4% p/v del tensoactivo SPAN 80, ambos disueltos en kerosene.

Para la obtención de la emulsión secundaria W/O/W, se contactó 75 mL de la emulsión primaria recién preparada con 250 mL de fase acuosa de alimentación en un vaso precipitado de 600 mL, la agitación se realizó mediante un impulsor de hélice con un agitador mecánico marca IKA- Labortechnik modelo RW20 a una velocidad de aproximadamente 110 rpm, durante 15 minutos.

En estos experimentos de emulsión secundaria la fase acuosa de alimentación consistió en una solución *buffer* 0,2 M de ácido 3-cloropropiónico a pH 4, que además contenía los iones tierras raras a concentraciones variables según los tipos de elementos utilizados de tal modo que la concentración total fuese de 1 mM.

Una vez terminado el tiempo de contacto de la emulsión secundaria, se procedió a la separación de la emulsión primaria cargada de la fase acuosa (refino), mediante un embudo de decantación de 250 mL.

La recuperación de la fase acuosa interna para su respectivo análisis requirió de la ruptura de la emulsión primaria obtenida (emulsión primaria cargada) mediante el uso del coalescedor electrostático descrito en la sección 3.1.3, tal como se presenta en la Figura 9.

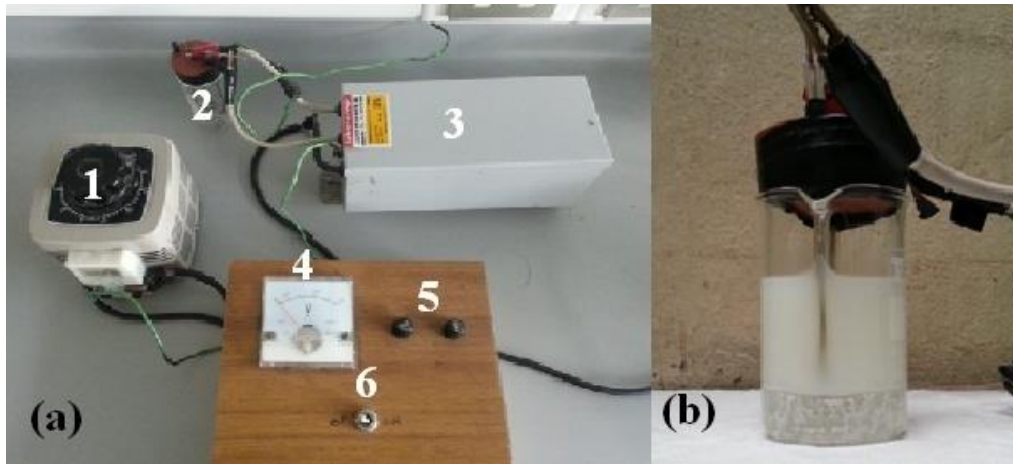


Figura 9. Coalescedor electrostático. (a) Configuración general: 1 regulador de voltaje, 2 emulsión, 3 transformador de voltaje a 15 kV, 4 Voltímetro, 5 fusibles de seguridad, 6 interruptor general (b) Ruptura de la emulsión primaria

La emulsión primaria cargada se depositó en un vaso precipitado de 100 mL, donde se le introdujeron los electrodos recubiertos de un material aislante eléctrico, tal como se muestra en la Figura 9(b). Luego de colocar la cubierta protectora del equipo, se encendió aplicando un voltaje de 10500 V durante 5 minutos, hasta lograr la separación de las fases.

Una vez terminado el proceso de ruptura de la emulsión primaria se procedió a separar las fases acuosa y orgánica, mediante embudo de decantación, la fase acuosa más densa se obtiene en primera instancia por el embudo de decantación. Posteriormente, esta fase acuosa cargada se vertió en un embudo analítico provisto con papel filtro de plegado simple, para retener restos de fase orgánica dispersa y obtener una fase acuosa cargada limpia.

3.2.3. Experimentos de cinética

La preparación de la doble emulsión se realizó tal como se describe en la sección 3.2.2., sin embargo los tiempos de contacto de la emulsión primaria con la fase de alimentación

considerados fueron 1; 2,5; 5; 10 y 15 minutos, seguidos de las respectivas rupturas de emulsiones y separaciones de fases.

3.2.4. Experimentos de separación mediante extracciones múltiples

Con el objeto de desarrollar una vía de separación mediante extracciones múltiples consecutivas, se realizó una serie de experimentos de equilibrio tomando en consideración que la fase acuosa agotada (refino) de una etapa corresponde a la solución de alimentación de la etapa siguiente. Un análisis de las fases acuosas resultantes permite determinar que elemento(s) se extraen en mayor proporción y cuales permanecen mayoritariamente en el refino. De este modo se configura una ruta de separación de los elementos basados en etapas tal como se describe en la Figura 10. En esta figura se representan múltiples contactos de emulsión primaria fresca con una solución acuosa de alimentación, así en el contacto 1 ingresan solución de alimentación A_1 y emulsión primaria fresca E_{1ria} generando una solución acuosa agotada o refino R_1 y la respectiva emulsión primaria cargada $E_{1ria(c)}$. Con este procedimiento en la etapa de contacto siguiente (contacto 2) R_1 corresponde a la solución de alimentación A_2 que se contacta con E_{1ria} fresca produciendo R_2 y $E_{1ria(c)}$ de esta etapa y así sucesivamente en contactos posteriores.

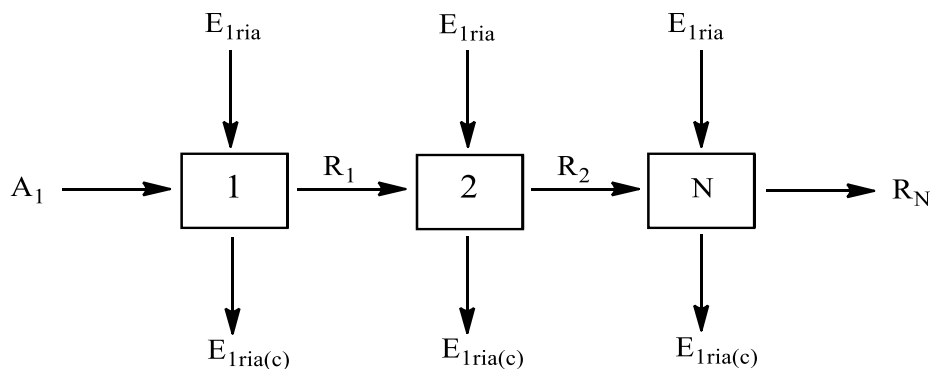


Figura 10. Esquema de extracción por etapas

Otro tipo de configuración basado en etapas consistió en recuperar la respectiva emulsión primaria cargada $E_{1ria(c)}$ procediendo a su ruptura y recuperando la fase acuosa interna cargada S y una fase orgánica recuperada FO . Este tipo de configuración se representa en la Figura 11, donde al contacto 1 ingresan la solución de alimentación A_1 y la emulsión primaria fresca E_{1ria} , generando una solución acuosa agotada o refino R_1 y la respectiva emulsión primaria

cargada $E_{1ria(c)}$. Con este procedimiento se desechan las soluciones acuosas de refino agotadas y se procede a la ruptura de las emulsiones primarias cargadas. Producto de esta ruptura se generan una fase orgánica recuperada FO_1 y una fase acuosa interna cargada S_1 que a su vez luego de su reacondicionamiento se utiliza para la obtención de soluciones cargadas y agotadas en contactos posteriores.

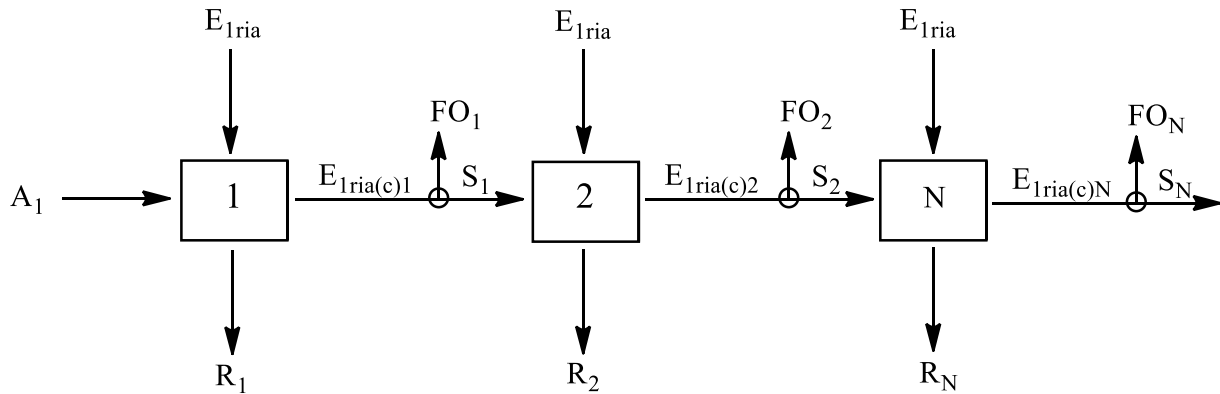


Figura 11. Esquema de transferencias por etapas

La selección del tipo de configuración, según figuras 10 u 11, depende de los resultados que se van obteniendo según las condiciones de trabajo consideradas.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Marco teórico membranas líquidas emulsificadas

Las emulsiones dobles están constituidas por una emulsión primaria dispersa en una fase inmisible y pueden ser, comúnmente, de dos tipos: agua en aceite en agua (W/O/W) o aceite en agua en aceite (O/W/O). En ambos casos las fases de igual naturaleza quedan separadas por una membrana estanca inmisible que impide su mezcla o contacto directo.

El tipo de emulsión útil para el estudio propuesto en esta memoria de título es de tipo W/O/W. En este caso, la emulsión primaria consta por una fase acuosa interna o también denominada *stripping* que se dispersa mediante agitación intensa a temperatura controlada dentro de una fase orgánica continua, donde esta fase orgánica está conformada por el extractante o transportador más un agente tensoactivo estabilizador, disueltos en un solvente orgánico adecuado. El transportador se elige de forma selectiva para que provoque la migración del ion metálico de interés a través de la membrana orgánica.

El surfactante o tensoactivo es un agente indispensable para otorgarle un efecto estabilizador al sistema disperso. Corresponde a una molécula anfipática cuya cabeza polar hidrofílica y cola apolar lipofílica se orientan según su afinidad en la interfase. En términos energéticos provoca estabilidad porque hace disminuir la energía libre de Gibbs, principalmente, por la disminución de la tensión interfacial.

Una vez obtenida la emulsión primaria se dispersa en una fase acuosa externa o de alimentación mediante agitación suave que contiene el metal o los metales a extraer y/o concentrar. En la Figura 12 se observa una emulsión doble típica obtenida en este estudio, donde se observa su morfología constituida por una fase acuosa interna, una fase orgánica o fase membrana y una fase acuosa externa o de alimentación. En este caso se observa que el glóbulo mayor tiene un diámetro de 32 μm , aproximadamente, mientras que el glóbulo interior del orden de 10 μm .

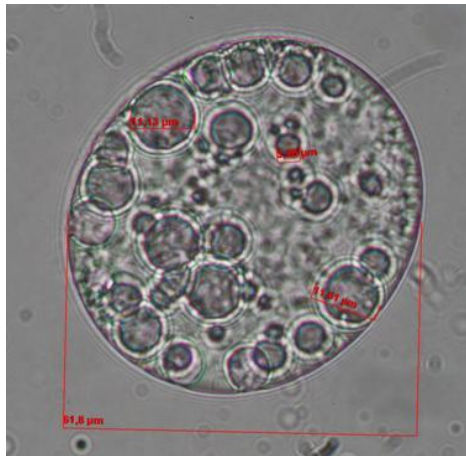


Figura 12. Micrografía de emulsión doble W/O/W con zoom digital de 100x

4.1.1. Fundamento teórico de transferencia de iones a través de MLE

Desde el punto de vista del fenómeno de transferencia de masa involucrado, los iones metálicos son separados y concentrados desde la fase acuosa externa o de alimentación hacia la fase acuosa interna o de *stripping*. En este caso también se transportan protones en sentido contrario al metal. Por lo tanto, el mecanismo que rige esta transferencia se denomina Transporte Acoplado. El esquema que detalla las etapas fundamentales de este mecanismo de transferencia se representa en la Figura 13.

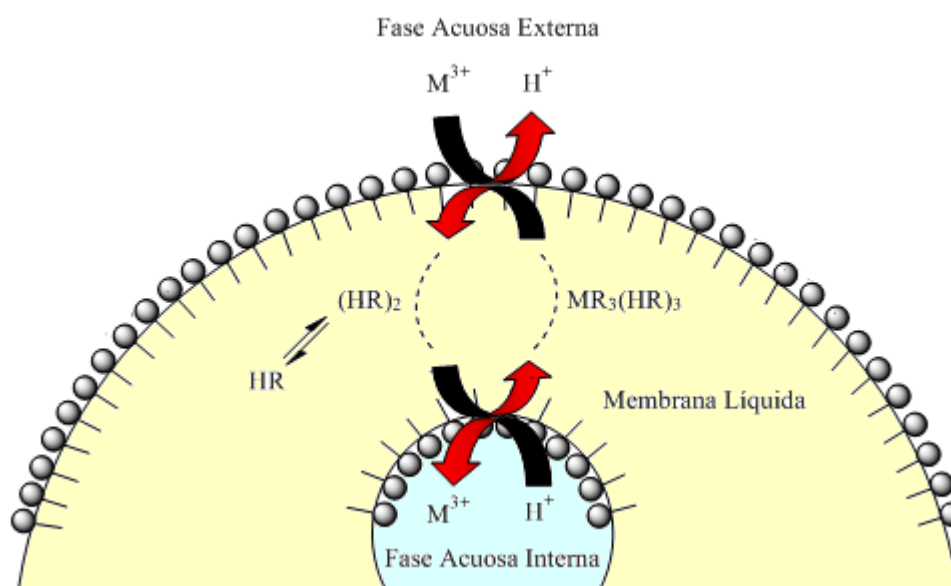


Figura 13. Mecanismo de transporte de los iones TR mediante MLE

El mecanismo de extracción de iones metálicos mediante MLE se rige por un proceso de transferencia de masa acoplado a una reacción química, de acuerdo a las siguientes etapas:

- Difusión de los iones metálicos hacia la superficie externa de los glóbulos de la emulsión.
- Formación del complejo metal-extractante en la interfase externa del glóbulo.
- Difusión del complejo metal-extractante ($MR_3 \cdot (HR)_3$) hacia los glóbulos internos que contienen la fase de retroextracción.
- Ruptura del complejo metal-extractante en la interfase de las gotas acuosas internas.
- Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa interna o *stripping*.

La efectividad de los procesos de extracción y transferencia, se pueden expresar a través de los porcentajes de extracción (%E), de transferencia (%T) y de selectividad (S), obtenidos por las ecuaciones (1), (2) y (7), respectivamente.

$$\%E = \left(\frac{[Ln^{+3}]_e}{[Ln^{+3}]_a} \right) \cdot 100 = \left(\frac{[Ln^{+3}]_a - [Ln^{+3}]_r}{[Ln^{+3}]_a} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$\%T = \left(\frac{[Ln^{+3}]_t}{[Ln^{+3}]_a} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

En estas ecuaciones los términos $[Ln^{+3}]_a$, $[Ln^{+3}]_r$, $[Ln^{+3}]_e$ y $[Ln^{+3}]_t$, corresponden a: los moles iniciales del lantánido en fase acuosa de alimentación, los moles finales o de equilibrio del lantánido en fase acuosa de refino, los moles del lantánido extraído desde la fase acuosa de alimentación hacia la membrana y los moles del lantánido transferido hacia la fase acuosa interna, respectivamente.

Para la obtención del parámetro de selectividad, se deben considerar los coeficientes de distribución que dan cuenta de la permanencia de los iones en cada fase, de esta forma cuantifican la repartición de dichas especies. Estos coeficientes dependen del proceso en que se utilizan, tales como extracción y transferencia, los cuales se representan en las ecuaciones (3), (4) y (5), (6), respectivamente.

$$D_{Ln_1}^E = \left(\frac{[Ln^{+3}]_{1_e}}{[Ln^{+3}]_{1_a}} \right) = \left(\frac{[Ln^{+3}]_{1_a} - [Ln^{+3}]_{1_r}}{[Ln^{+3}]_{1_r}} \right) \quad (3)$$

$$D_{Ln_2}^E = \left(\frac{[Ln^{+3}]_{2_e}}{[Ln^{+3}]_{2_a}} \right) = \left(\frac{[Ln^{+3}]_{2_a} - [Ln^{+3}]_{2_r}}{[Ln^{+3}]_{2_r}} \right) \quad (4)$$

$$D_{Ln_1}^T = \left(\frac{[Ln^{+3}]_{1_t}}{[Ln^{+3}]_{1_a} - [Ln^{+3}]_{1_t}} \right) \quad (5)$$

$$D_{Ln_2}^T = \left(\frac{[Ln^{+3}]_{2_t}}{[Ln^{+3}]_{2_a} - [Ln^{+3}]_{2_t}} \right) \quad (6)$$

En las expresiones los superíndices E o T en el coeficiente de distribución indican la expresión que se utiliza para su cálculo, ya sea en la extracción (E) o en la transferencia (T) del elemento lantánido.

A partir de estos coeficientes de distribución se obtiene el coeficiente de selectividad, dado por la Ecuación 7, utilizado tanto para la etapa extracción como de transferencia.

$$S = \left(\frac{D_{Ln_1}}{D_{Ln_2}} \right) \quad (7)$$

4.2. Desarrollo de una metodología de separación de elementos lantánidos

El objetivo principal de esta memoria de título consiste en establecer una ruta de separación de los cuatro iones lantánidos mediante una configuración de etapas basadas en membranas líquidas emulsificadas. En cada etapa se busca la separación de cada elemento favoreciendo su extracción hacia la fase membrana y/o hacia la fase acuosa interna o permaneciendo mayoritariamente sin extraer en la fase acuosa de refino. Se intenta obtener soluciones acuosas enriquecidas de cada uno de ellos, de manera que pueda ser considerada como una solución de pureza superior al 80%. Como parámetro de medida que da cuenta de la efectividad de la metodología se utilizaron: el porcentaje de extracción (%E), los coeficientes de distribución de los elementos entre las fases acuosas y orgánicas y/o los coeficientes de selectividad. En base a los resultados logrados en una etapa se proyectan sucesivas extracciones hasta alcanzar un nivel de pureza sobre el 80% para cada uno de los elementos. Dichas proyecciones se realizaron en base a los coeficientes de distribución de extracción y de transferencia, dados por las ecuaciones 3 y 5, respectivamente.

Al término del estudio, se elabora un diagrama de flujos que representan el número de etapas necesarias indicando que elementos son obtenidos mayoritariamente en cada una.

4.2.1. Comportamiento de extracción de duplas de ETR

Con el objeto de explorar posibles rutas de separación mediante MLE, en primer lugar, es necesario conocer el comportamiento de extracción relativo entre los diferentes elementos incluidos en este estudio. Para ello, se estudió el comportamiento de extracción de las seis duplas que se pueden formar entre lantano, cerio, praseodimio y neodimio, contenidos en una fase acuosa de alimentación, contactadas con una emulsión primaria cuyo transportador o *carrier* es el extractante CYANEX 272. En la Figura 14, se presentan los factores de selectividad de extracción, obtenidos con la Ecuación 7, para las diferentes duplas de elementos cuando se varía la concentración del *carrier* en la fase membrana.

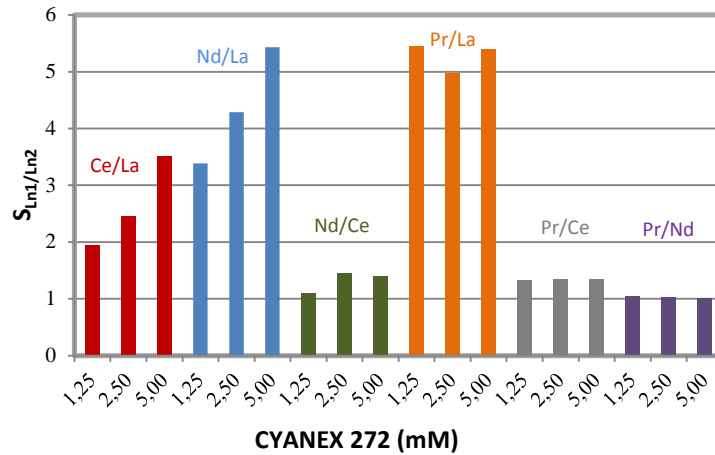


Figura 14. Coeficientes de selectividad de extracción para las diferentes duplas de elementos (Ln_1/Ln_2)

Mientras más alto sea el factor de selectividad entre los dos elementos lantánidos Ln_1/Ln_2 existe un mayor potencial de separación entre ellos. En la Figura 14 las barras más altas se presentan en todos los casos para los elementos cerio, praseodimio y neodimio con respecto al lantano. Estos resultados indican que sería posible separar el lantano en primera instancia con relativa facilidad, entretanto que existiría considerable dificultad en la separación de los otros tres elementos. En específico este resultado indica que dependiendo de la concentración de extractante o *carrier*, el cerio se extrae entre 2 y 3,5, el praseodimio entre 5 y 5,5, y el neodimio entre 3,4 y 5,5 veces más que el lantano, generando una posible vía de separación y aislación de lantano mediante la aplicación de la metodología de membranas líquidas emulsificadas utilizando el *carrier* CYANEX 272 y las condiciones de las fases acuosas interna y externa descritas en la sección 3.2.2.

Producto del análisis de este estudio, se estableció que la concentración óptima de CYANEX 272 es de 5 mM, dado que, en general, se aprecia un incremento en la selectividad mientras se aumenta la concentración del transportador.

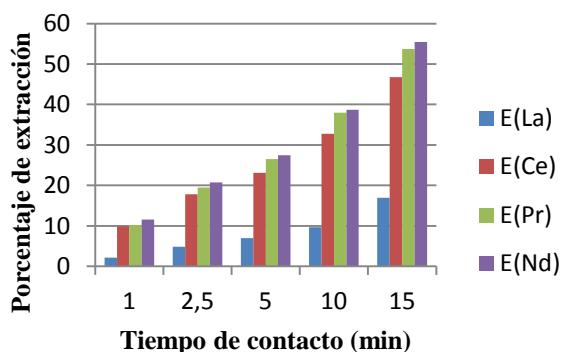
4.2.2. Cinética de extracción de los iones ETR

Una opción de separación adicional podría ser aportada por posibles diferencias en las velocidades de extracción, desde la fase acuosa externa, y transferencia, hacia la fase acuosa interna, de los iones lantánidos. Es decir, diferencias en los órdenes cinéticos otorgarían una herramienta adicional para posibles separaciones.

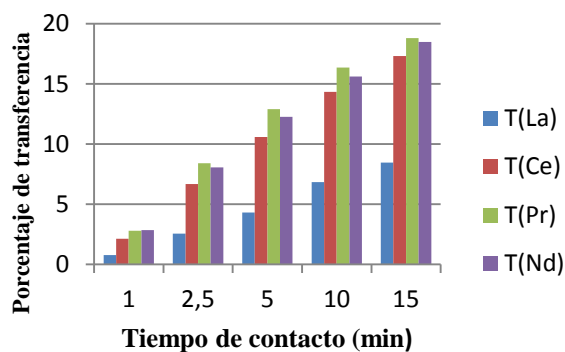
Con el objeto de estudiar el comportamiento de los ETR tanto en la extracción como en la transferencia, se realizó un estudio cinético, con las condiciones establecidas como óptimas en la etapa de separación de duplas. Para ello, se contactaron fases acuosas de alimentación que contenían los cuatro elementos lantano, cerio, praseodimio y neodimio con emulsiones primarias durante 1, 2,5, 5, 10 y 15 minutos. Esta serie de experimentos se efectuó bajo condiciones indicadas en la Tabla 3 y los resultados obtenidos de extracción y transferencia se presentan en las Figura 15 (a) y Figura 15 (b), respectivamente.

Tabla 3. Condiciones de trabajo en los experimentos cinéticos de extracción y transferencia de los cuatro elementos

Concentración de HCl en la fase acuosa interna	1 M
Concentración SPAN 80	0,4 % p/v
Concentración CYANEX 272	5,0 mM
Buffer ácido 3-cloropropiónico	0,2 M
Concentración de La, Ce, Pr y Nd	0,25 mM
pH solución alimentación	4,0



(a)



(b)

Figura 15. Comportamiento de Extracción (a) y Transferencia (b) en el tiempo para los cuatro elementos lantánidos

En la Figura 15 (a) se observa que a medida que se incrementa el tiempo de extracción, se incrementa el porcentaje de extracción de los cuatro elementos, alcanzando valores de extracción entre 47 y 55%, aproximadamente, para cerio, praseodimio y neodimio, mientras que para lantano sólo un 17%. La misma tendencia se aprecia en el comportamiento del proceso de transferencia en la Figura 15 (b), aunque sus valores se encuentran entre un tercio y un medio comparados con los de extracción.

Este hecho permite reafirmar que es posible la separación de lantano del resto de los elementos, a través de extracciones múltiples, lo cual implicaría acumular el elemento lantano en la fase acuosa externa agotada (refino), mientras los demás elementos son extraídos.

4.2.2.1. Modelo matemático simplificado para la cinética de extracción de los iones ETR

Los resultados experimentales obtenidos en la cinética de extracción de los cuatro iones lantánidos muestran que el ion que menos se extrae en el tiempo es el lantano. Para explicar este comportamiento se escogió el modelo matemático utilizado por los investigadores Liu y Zhang⁵⁴ el cual presentó la mejor comprensión del proceso y ajuste de los datos experimentales de extracción. Este modelo describe el sistema membrana líquida emulsificada, generado por una doble emulsión, de acuerdo a la Figura 16, donde se presenta un glóbulo mayor con un frente de reacción en su interior. Las concentraciones en los límites descritos se representan por C_e , C_{em} y C_{me} y los radios respectivos por R^- , R y R_f .

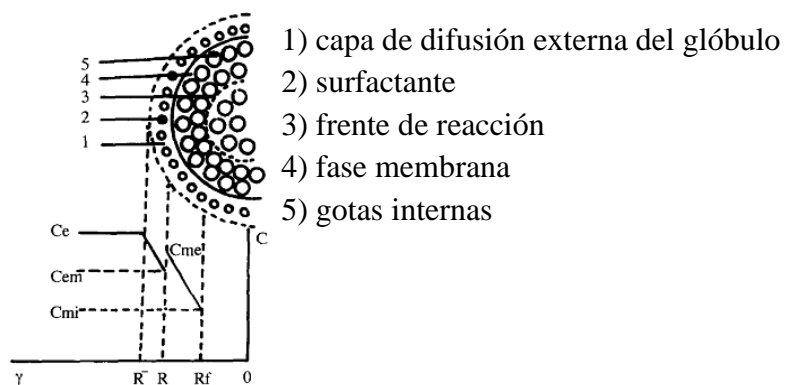


Figura 16. Modelo de extracción de iones metálicos con emulsiones W/O/W

La Ecuación 8 describe la variación de la concentración de los iones M^{+3} a través del tiempo en el límite externo del glóbulo y considera que la difusión externa de los iones hacia el límite externo de la membrana no posee una resistencia significativa. Lo que implica que

en todo momento las concentraciones en el seno de la fase acuosa externa es igual a la concentración en el límite externo del glóbulo.

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{D\alpha\Phi R_f C_e}{R^*[R - R_f(\frac{1-D\alpha}{K_0 R})]} + \Psi V_e (C_{e0} - C_e) \quad (8)$$

Tabla 4. Terminología de términos utilizados

C_e	Concentración del soluto en la fase acuosa externa.
C_{e0}	Concentración inicial del soluto en la fase acuosa externa.
C_H	Concentración de H^+ en la fase acuosa externa.
C_{HR}	Concentración del <i>carrier</i> dimerizado libre.
D	Coefficiente de difusión del complejo Soluto- <i>carrier</i> en la fase membrana.
K_{ex}	Constante de equilibrio de extracción.
J	Flujo de la corriente de fuga del soluto desde la fase acuosa interna hacia la externa ($J = \Psi V_e (C_{e0} - C_e)$)
R	Radio del glóbulo de la emulsión.
R_f	Posición del frente de reacción dentro del glóbulo.
α	Coefficiente de distribución del soluto.
Φ	Coefficiente de ruptura de la membrana. $\left(\varphi = \left(\frac{3}{R} \right) * \left(\frac{V_m + V_i}{V_e} \right) \right)$
K_0	Coefficiente de transferencia de masa en la capa acuosa estanca externa de los glóbulos.
V_x	x=m Volumen de la membrana, x=i volumen de la fase acuosa interna, x=e volumen de la fase acuosa externa.

Para que este modelo pueda ser aplicado se debe considerar:

- La membrana y la fase acuosa externa así como la membrana y la fase acuosa interna son totalmente inmiscibles.

- La reacción de retroextracción es tan rápida que no controla el mecanismo de transferencia total.
- Se asume la inmovilidad de las gotas de la fase acuosa interna debido a la existencia de un surfactante.
- Debido a que el reactivo de retroextracción está inmovilizado, es el soluto el que difunde desde la parte superior del glóbulo hacia las gotas que contienen reactivo *stripping* sin reaccionar.
- Por lo tanto existen dos regiones diferentes debido a la existencia de un frente de reacción: una región saturada donde todo el reactivo de retroextracción es consumido y otra región insaturada donde el reactivo aún no es consumido.
- Se ignora toda posibilidad de coalescencia y redispersión de los glóbulos de la emulsión.

El modelo seleccionado toma en cuenta la resistencia de los iones tanto en la fase interna como en la membrana, además de la reacción interfacial y el rompimiento de la membrana. Sin embargo el modelo tiene una utilidad limitada porque contiene muchos parámetros que no pueden ser estimados fácilmente, en consecuencia se opta trabajar con una ecuación simplificada del modelo que describe el caso específico, cuando la concentración de los protones en la fase acuosa externa es menor que la concentración de carrier en la fase membrana, que representa las condiciones utilizadas. Esta ecuación cuya forma general posee la forma de una ecuación cinética de primer orden se representa en la Ecuación 8.

Esta Ecuación 8 no puede ser resuelta analíticamente en forma general y debe recurrirse a casos específicos, que consideren ciertas condiciones particulares. Dos casos límite de esta ecuación son:

Caso I: La concentración de los protones en la fase acuosa externa es menor que la concentración de carrier en la fase membrana.

Caso II: La concentración de los protones y la concentración de soluto inicial son mayores que la concentración del carrier.

El Caso I representa las condiciones utilizadas en este estudio, con lo que la Ecuación 8 adopta la forma de la Ecuación 9.

$$\frac{dC_e}{dt} = \Phi K_0 C_e \quad (9)$$

La resolución analítica de la Ecuación 9 se representa por la Ecuación 10, cuya forma general posee la forma de una ecuación cinética de primer orden.

$$\text{Ln}\left(\frac{C_e}{C_{e0}}\right) = -\Phi K_0 t \quad (10)$$

La aplicación de los resultados experimentales al modelo se muestra en la Figura 17.

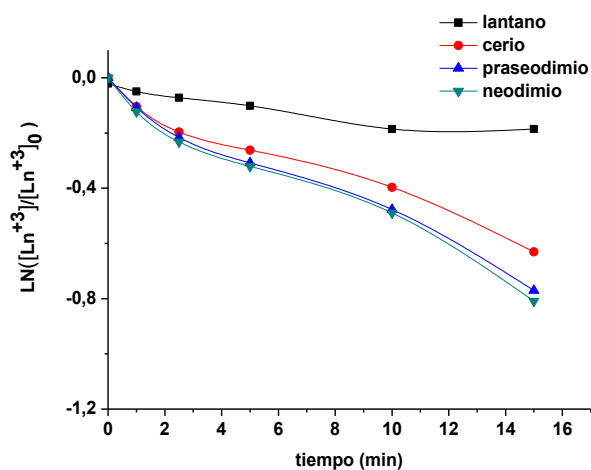


Figura 17. Cinética de extracción de los iones tierras raras con 5 mM de CYANEX 272

En este caso en particular tanto el radio del glóbulo de la emulsión primaria (R) y la razón de volúmenes entre la emulsión primaria y la fase acuosa externa representada por la constante de ruptura de la emulsión (Φ), son factores de proporcionalidad, dado que el modelo está basado en un sistema de doble emulsión estable. Considerando esto último y a partir de la aplicación del modelo es posible obtener a partir de las pendientes de las curvas, los coeficientes de transferencia de masa de la capa estanca externa de los glóbulos (K_0) para cada ion, los cuales se indican en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la aplicación del modelo cinético de extracción

ion	$R(m)$	$\Phi(m^{-1})$	$K_0 \times 10^{-8} ms^{-1}$
<i>Lantano</i>	6,23E-05	14454,64	1,316
<i>Cerio</i>	6,23E-05	14454,64	4,372
<i>Praseodimio</i>	6,23E-05	14454,64	5,434
<i>Neodimio</i>	6,23E-05	14454,64	5,634

Si K_0 indica el coeficiente de transferencia de masa en la capa acuosa estanca externa de los glóbulos, su valor recíproco ($1/K_0$) representa la resistencia a la transferencia de masa en dicha capa. Los resultados presentados en la Tabla 5 indican que el lantano presenta una resistencia un poco más del triple que los demás iones lantánidos. Este hecho da cuenta de la factibilidad de su separación.

4.2.3. Separación de lantano

Se propone una ruta de separación de lantano mediante la proyección de extracción con MLE en múltiples etapas basadas en los porcentajes de extracción, en los coeficientes de distribución y en los factores de separación, obtenidos de los resultados de equilibrio de extracción de las duplas de elementos lantánidos y de la cinética de extracción de cada uno de ellos.

4.2.3.1. Proyección de separación mediante extracciones múltiples

Mediante extracciones consecutivas, se proyectan los resultados de extracción determinando el porcentaje de pureza logrado por etapa. Estas proyecciones se realizaron en base a los coeficientes de distribución de extracción, dados por las ecuaciones 3 y 4. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje remanente de los elementos lantánidos y pureza de lantano en la fase acuosa agotada

Etapa	Rendimiento (%)				Pureza %
	La	Ce	Pr	Nd	La
1	83,0	53,2	46,3	44,5	36,4
2	66,1	6,4	0,0	0,0	90,8
3	49,1	0,0	0,0	0,0	100,0

La Tabla 6 muestra que a medida que se incrementa el número de etapas de extracción, la pureza de lantano aumenta. Sin embargo, su rendimiento también va disminuyendo. Asimismo se puede observar que en el primer refino se retiene el 83,0% de lantano con una pureza de 36,4%. Luego este refino sometido a una siguiente extracción, produce un segundo refino en el cual se retiene el 66,1% de lantano con un 90,8% de pureza y este refino a su vez sometido a una siguiente extracción produce un tercer refino el cual posee un 49,1% de rendimiento y un valor muy cercano al 100% de pureza.

4.2.3.2. Experimentos de separación mediante extracciones múltiples

Se realizó una serie de experimentos con el objeto de separar el lantano del resto de los elementos, a través de extracciones sucesivas, de acuerdo al procedimiento dado en la sección 3.2.4, con un tiempo de contacto de la emulsión secundaria de 15 minutos

Los resultados obtenidos mediante los porcentajes de extracción y transferencia se presentan en la Figura 18.

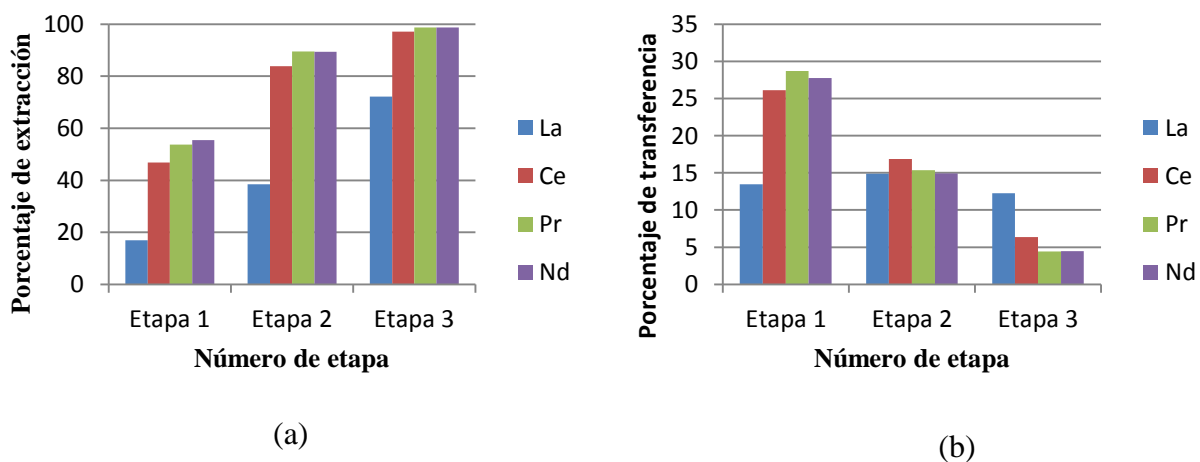


Figura 18. Porcentajes de: (a) Extracción; (b) Transferencia; en tres etapas consecutivas

En la Figura 18 se observa que el porcentaje de extracción acumulado aumenta mientras que el porcentaje de transferencia por etapas disminuye, a medida que el número de etapas de extracción se incrementa. Esta tendencia presenta un grado de concordancia satisfactorio con las proyecciones realizadas en la sección 4.2.3.1. Los porcentajes de pureza acumulada de lantano en el refinado obtenidos luego de cada etapa de extracción y los porcentajes remanentes de los otros elementos lantánidos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje remanente de los elementos lantánidos y pureza de lantano en la fase acuosa agotada.

Etapa	Rendimiento (%)				Pureza %
	La	Ce	Pr	Nd	La
1	83,0	53,2	46,3	44,5	36,4
2	61,6	16,2	10,5	10,6	68,9
3	27,9	2,9	1,2	1,3	86,5

En la Tabla 7 se observan los porcentajes de elementos lantánidos remanentes en el refinado y la pureza alcanzada en el refinado luego de cada etapa de extracción. Si se compara con la proyección de extracción y la pureza de lantano que se realizó en la sección 4.2.3.1. con estos datos experimentales se advierte una coincidencia en la tendencia, pero una diferencia numérica entre ambos. Dicha diferencia se debería a que el refinado de cada etapa corresponde a la alimentación de la etapa siguiente y que en cada contacto la fase acuosa externa sufre variaciones en sus condiciones de concentración y pH. Por lo tanto, las condiciones iniciales en la alimentación van variando cada vez y este hecho influiría en que los resultados no sean del todo reproducibles. Así, el rendimiento bajó de 49,1% a 27,9%, mientras que la pureza desde casi 100% a 86,5%. Para obtener resultados concordantes requeriría de un reacondicionamiento de cada fase acuosa de alimentación.

4.2.4. Separación de cerio

Considerando que la separación de lantano fue realizada en la etapa anterior, se procede a efectuar un estudio de separación de cerio con soluciones de alimentación compuestas de cerio, praseodimio y neodimio.

4.2.4.1. Comportamiento de extracción del trío Ce, Pr y Nd

Se realizó un estudio de comportamiento de extracción de los tres elementos cerio, praseodimio y neodimio contenidos en una fase acuosa de alimentación mediante MLE, tal como se detalla en la sección 3.2.2, con el objeto de explorar la separación del cerio del praseodimio y neodimio en las condiciones descritas de forma similar a la separación del lantano descrita en la sección 4.2.3.2. Los resultados se presentan en la Figura 19 mediante los porcentajes de extracción y transferencia logrados.

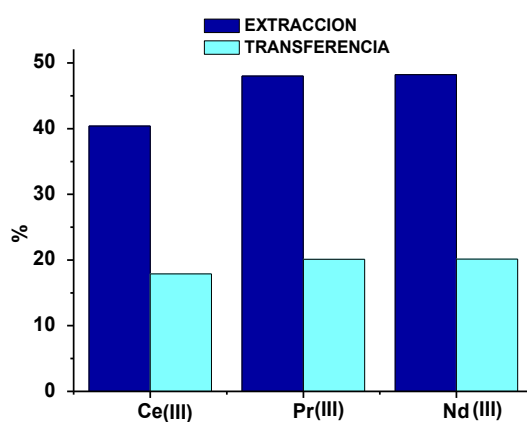


Figura 19. Porcentajes de extracción y transferencia, de la triplete

Como se observa en esta Figura 19, la diferencia en cuanto a extracción y transferencia entre cerio y la dupla praseodimio/neodimio es poco significativa, por lo tanto no es posible proyectar un refinado con cierto grado de pureza en el elemento cerio. Este hecho, requiere de la utilización de condiciones de extracción distintas para este elemento.

Una alternativa útil para la separación del cerio la proporcionaría el cambio en su estado de oxidación de +3 a +4 en las soluciones de alimentación, dado que frente a un agente oxidante es el único de los tres elementos que posee este estado de oxidación estable en solución acuosa. Si bien no existen antecedentes de extracción de cerio +4 con extractantes organofosforados su extracción sería mucho menos favorable.

4.2.4.2. Comportamiento de extracción del elemento cerio mediante oxidación de Ce^{+3} a Ce^{+4}

Con el objeto de generar una nueva opción de separación para el cerio mediante MLE, a causa de que no fue posible realizarlo en las condiciones propuestas inicialmente, se acondicionó la fase acuosa de alimentación de manera de tratar de acumular el elemento cerio en el refinado. Para ello, se aprovecha el hecho que solo el cerio es capaz de ser oxidado de +3 a +4, permaneciendo de forma estable a diferencia del praseodimio y del neodimio, y que a su vez en este estado de oxidación la extracción por un extractante organofosforado sería mucho menos favorable.

Se decidió utilizar un extractante de la familia de los organofosforados de mayor poder frente a iones +3, como el D2EHPA en reemplazo del CYANEX 272 que se venía utilizando durante todo el estudio. El cambio en las condiciones implicó la modificación del pH de la fase acuosa de alimentación a un pH de 2,5, dada la solubilidad del ion Ce^{+4} sólo a pH ácido más bajo que 3.

Las condiciones de trabajo de los experimentos de extracción se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de trabajo en los experimentos extracción y transferencia de los tres elementos

Concentración de HCl en la fase acuosa interna	1 M
Concentración D2EHPA	5 mM
SPAN 80	0,30% p/v
Concentración de Ce, Pr y Nd	0,33 mM
Adición de H_2O_2 (30% vol)	~10 mL
pH solución alimentación	2,5

Los resultados de extracción y transferencia de los tres iones Ce^{+4} , Pr^{+3} y Nd^{+3} se muestran en la Figura 20

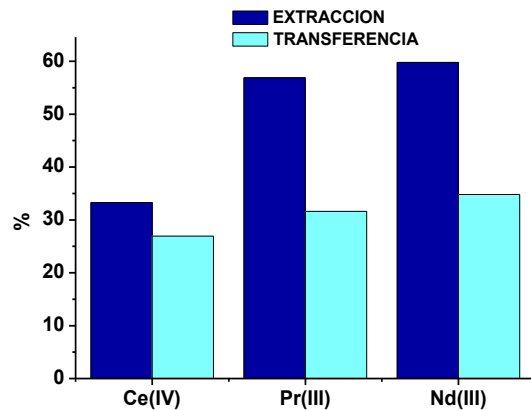


Figura 20. Porcentajes de extracción y transferencia, de los elementos Ce, Pr y Nd

En la Figura 20 se puede observar que existe una diferencia considerable entre los grados de extracción del elemento cerio y la dupla praseodimio/ neodimio, hecho que viene a confirmar como verdadera la premisa de que el cambio de condiciones de trabajo permitiría la separación requerida.

La modificación del pH de la alimentación hacia un valor menor que el utilizado en los experimentos de la sección anterior requería del uso de un extractante más energético, tal como el D2EHPA. Este dato fue obtenido de un trabajo anterior⁵⁵ que, a su vez, coincidía con antecedentes bibliográficos. Este extractante D2EHPA actúa de mejor forma con los iones trivalentes que con el ion Ce^{+4} tetravalente, a causa de que un ion trivalente debe acoplar tres moléculas de extractante en su esfera de coordinación, mientras que un ion como el Ce^{+4} lo haría con cuatro, para que forme una especie neutra y pueda ser extraído hacia la fase orgánica. Otro factor que influiría en la formación de las especies neutras son los tamaños de las especies que intervienen, el ion Ce^{+4} es considerablemente más pequeño que el Ce^{+3} y al momento de coordinar con moléculas de gran tamaño como el D2EHPA se produciría un impedimento estérico. De este modo, la formación de la especie cerio tetravalente se vería desfavorecida por un grado importante de impedimento estérico.

Con los resultados obtenidos se procedió a realizar una proyección de cuántas etapas de extracción son necesarias para la separación de Ce, que principalmente permanecería en la fase acuosa refino dado que se extrae en menor medida que la dupla praseodimio neodimio. Al igual que en el caso anterior, referente a la separación de lantano, la proyección de

separación, enriquecimiento y pureza lograda se realiza de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.2.4, que considera los coeficientes de distribución ecuaciones 3 y 4, además de factores de separación obtenidos. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Porcentaje remanente de los elementos lantánidos y pureza de cerio en la fase acuosa agotada

Etapa	Rendimiento (%)			Pureza %
	Ce	Pr	Nd	Ce
1	66,7	43,1	40,2	57,4
2	33,3	0,0	0,0	100,0

En la Tabla 9 se observa que a medida que se incrementa el número de etapas de extracción, la pureza de cerio aumenta de 57,4% en una etapa de contacto a prácticamente 100% en dos etapas de contacto. Sin embargo, también como era de suponer, a medida que se incrementa el número de etapas de extracción el rendimiento de recuperación del elemento cerio disminuye. En este sentido, en el primer refinado se obtendría un 66,7% de cerio original mientras que en una segunda etapa de extracción se lograría un 33,3%. La reproducibilidad de estos resultados de separación en dos etapas requiere del reacondicionamiento de la fase acuosa de alimentación de la segunda etapa a su valor de pH original de 2,5, dado que en estos experimentos no se utiliza *buffer*.

4.2.5. Separación praseodimio y neodimio

Una vez alcanzadas las separaciones de lantano y cerio desde soluciones que contienen los cuatro elementos lantánidos incluidos en este estudio resta por encontrar las condiciones óptimas de separación para la dupla praseodimio/neodimio. De acuerdo a todos los resultados obtenidos hasta la sección 4.2.4.2., se advierte que no es posible lograr algún grado significativo de separación entre esta dupla de elementos, dado que poseen un comportamiento extremadamente similar, y por lo tanto se convierte en una tarea muy difícil de lograr.

Con el objeto de provocar diferencias en el comportamiento de extracción entre ambos elementos se intentan dos alternativas modificando las condiciones del sistema: agregando

agentes complejantes en la fase acuosa de alimentación y agregando agentes sinérgicos de extracción a la fase orgánica.

4.2.5.1. Experimentos de extracción y transferencia añadiendo agentes complejantes

Se realizó un estudio de comportamiento de extracción mediante MLE, adicionando agentes complejantes a la fase acuosa de alimentación, con el objeto de que se provoque competencia entre estos complejantes y el extractante de la fase orgánica por ambos lantánidos, de manera de producir una distribución de acuerdo a sus afinidades en la interfase. Este cambio en las condiciones pretende generar una diferencia de extracción y/o transferencia que permita proponer etapas de separación entre ambos elementos.

De acuerdo a los agentes complejantes típicos y disponibles en el laboratorio se seleccionaron: yoduro, tiocianato, imidazol y citrato. Las condiciones experimentales utilizadas en esta sección se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de trabajo en los experimentos extracción y transferencia en la separación de los elementos praseodimio y neodimio mediante complejación.

Concentración de HCl en la fase acuosa interna	1 M
Concentración CYANEX 272	5 mM
SPAN 80	0,35 - 0,60 % p/v
Concentración de Pr y Nd	0,5 mM
<i>Buffer</i> ácido 3-cloropropiónico	0,2 M
pH solución alimentación	4
Concentración complejante	3 - 18 mM

Los resultados de extracción y transferencia de los elementos praseodimio y neodimio se presentan en las figuras 21 y 22. En ambos casos se incorporó la extracción de la dupla sección 4.2.1., como referencia para poder comparar el efecto de los complejantes.

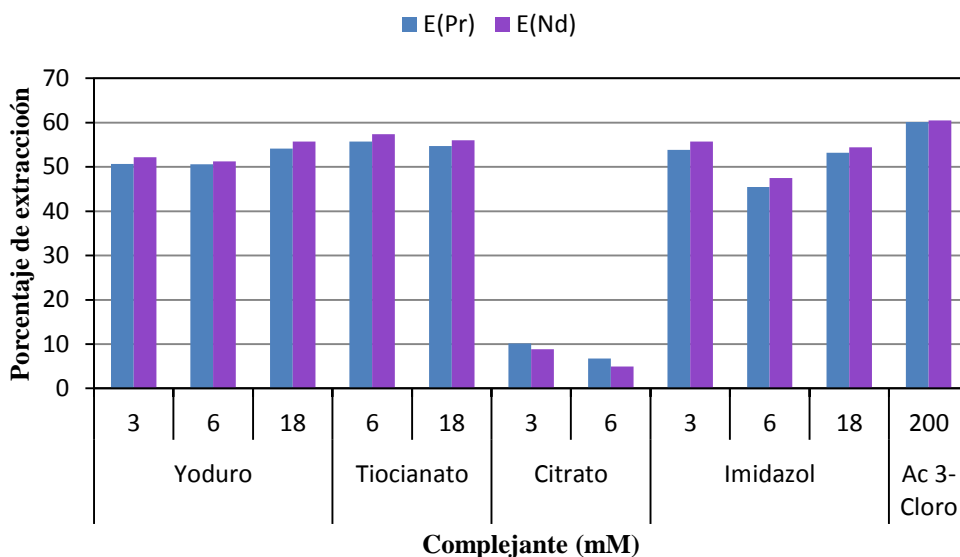


Figura 21. Porcentajes de extracción de los elementos praseodimio y neodimio a las diferentes concentraciones de los agentes complejantes.

Como se observa en la Figura 21 la adición de estos agentes complejantes a la fase acuosa de alimentación en el rango de concentraciones utilizado no es capaz de generar el efecto esperado, de producir alguna diferencia considerable en los porcentajes de extracción entre ambos elementos lantánidos.

Cuando se comparan los porcentajes de extracción logrados en presencia o ausencia de estos complejantes se advierte que efectivamente hay competencia por el praseodimio y el neodimio, dado que para los distintos complejantes en diferentes concentraciones los porcentajes de extracción logrados son distintos. Por ejemplo, sólo en ambiente *buffer* (200 mM de ácido 3-cloropropiónico) para ambos elementos se obtiene cerca del 60% de extracción, mientras que en el mejor de los casos, en ambiente complejo de 18 mM de tiocianato, la extracción sólo alcanza el 55%, aproximadamente. Sin embargo, en todos los casos no existe diferencia significativa entre las extracciones de praseodimio y neodimio.

Cuando se comparan los complejantes entre sí se puede advertir que el complejo formado con citrato es el más fuerte de todos, mientras que los formados con yoduro, imidazol y tiocianato son considerablemente más débiles, donde no se distingue una diferencia clara entre ellos.

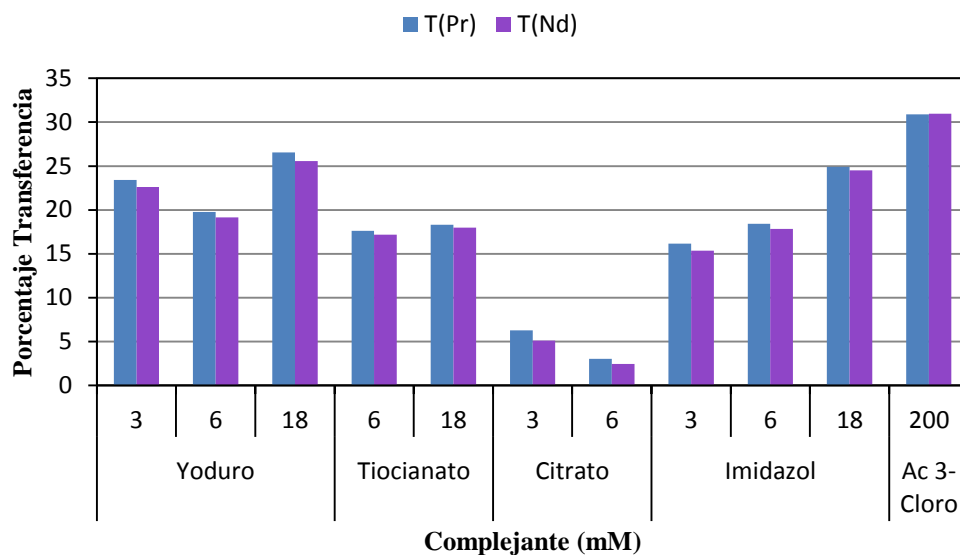


Figura 22. Porcentajes de transferencia de los elementos praseodimio y neodimio a las diferentes concentraciones de los agentes complejantes.

Como se observa en la Figura 22, el efecto de los complejantes se refleja en el porcentaje de transferencia de praseodimio y neodimio, dado que en presencia de estos agentes este porcentaje de transferencia es menor que cuando no están presentes. Además no es posible observar una tendencia clara entre los complejantes, a excepción del citrato con el cual se transfieren los menores porcentajes de praseodimio y neodimio. En este último caso este comportamiento se debe a que si se produce muy bajo porcentaje de extracción la transferencia debe ser mucho menor aún, puesto que a partir de un análisis general puede deducirse que el porcentaje transferido se encuentra entre un 40 y 50% del porcentaje extraído.

Una reinterpretación de los resultados obtenidos mediante el coeficiente de selectividad de extracción (S_{Ln_1/Ln_2}) dado por la Ecuación 7, que representa cuanto se extrae un elemento lantánido respecto de otro y se presenta en la Figura 23. En este caso dicho coeficiente fue elaborado con la relación neodimio/praseodimio.

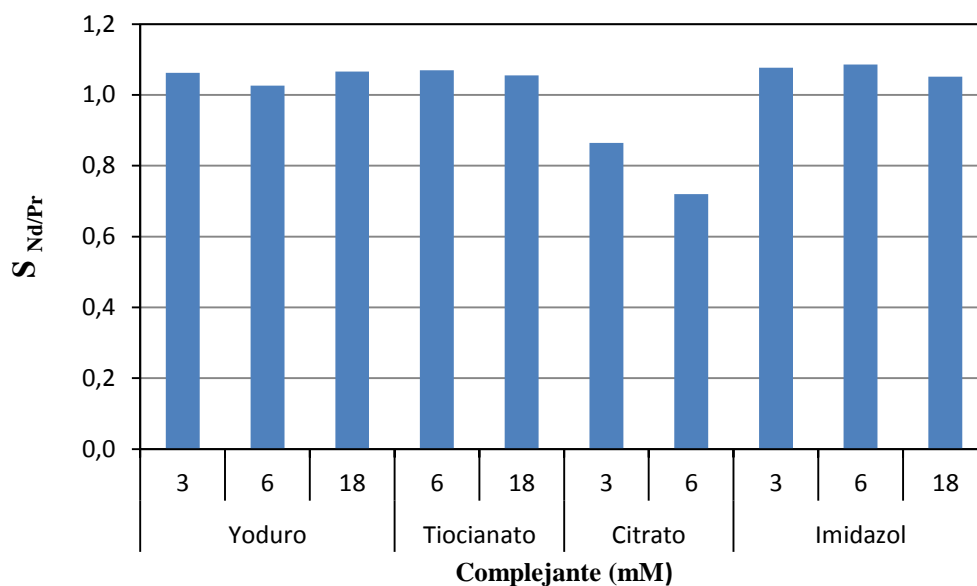


Figura 23. Selectividad de extracción de la dupla neodimio/praseodimio con diferentes concentraciones de complejantes

Con el objeto de que este coeficiente permita proyectar una separación factible debe tener un valor muy diferente de 1, debido a que su construcción se realizó en base a los coeficientes de distribución. Por lo tanto, un coeficiente de selectividad igual a 1 indica que ambos elementos se extraen en igual grado y no es posible lograr algún porcentaje de separación.

En la Figura 23 se observa que todos los complejantes a excepción del citrato poseen una selectividad cercana a uno, por lo cual se deduce que no es posible obtener la separación de ambos elementos. Sin embargo, en el caso del complejante citrato 6 mM la selectividad es aproximadamente 0,7 y como consecuencia se tendería a deducir que sería un complejante adecuado, pero como en este caso la extracción es considerablemente baja se requerirían demasiadas etapas consecutivas de extracción para lograr algún grado de separación.

4.2.5.2. Experimentos de extracción y transferencia añadiendo agentes sinérgicos

En bibliografía se propone como alternativa en algunos casos la utilización de agentes sinérgicos, incluidos en la fase orgánica, para favorecer principalmente la extracción de un elemento en desmedro de otro.⁵⁶ Dados los resultados insatisfactorios obtenidos en las secciones anteriores, relativas a la separación entre praseodimio y neodimio mediante MLE, se propone como opción adicional la incorporación de agentes sinérgicos en la fase orgánica,

tales como óxido de trioctilfosfina (TOPO) y tributilfosfato (TBP). En consideración a estos antecedentes se propuso una serie de experimentos de extracción con MLE cuyas condiciones se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones experimentos de extracción y transferencia mediante sinergismo.

Concentración de HCl en la fase acuosa interna	1 M
Concentración CYANEX 272	5 mM
SPAN 80	0,50 - 1,10 % p/v
Concentración agente sinérgico	3 - 18 mM (TOPO) 3 - 100 mM (TBP)
Concentración de Pr y Nd	0,5 mM
Buffer ácido 3-cloropropiónico	0,2 M
pH solución alimentación	4

Inicialmente se planeó utilizar concentraciones de cada agente sinérgico de 3, 6, 18, 25, 50 y 100 mM, pero en el caso del TOPO no fue posible utilizar concentraciones mayores que 18 mM por problemas de insolubilidad. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 24.

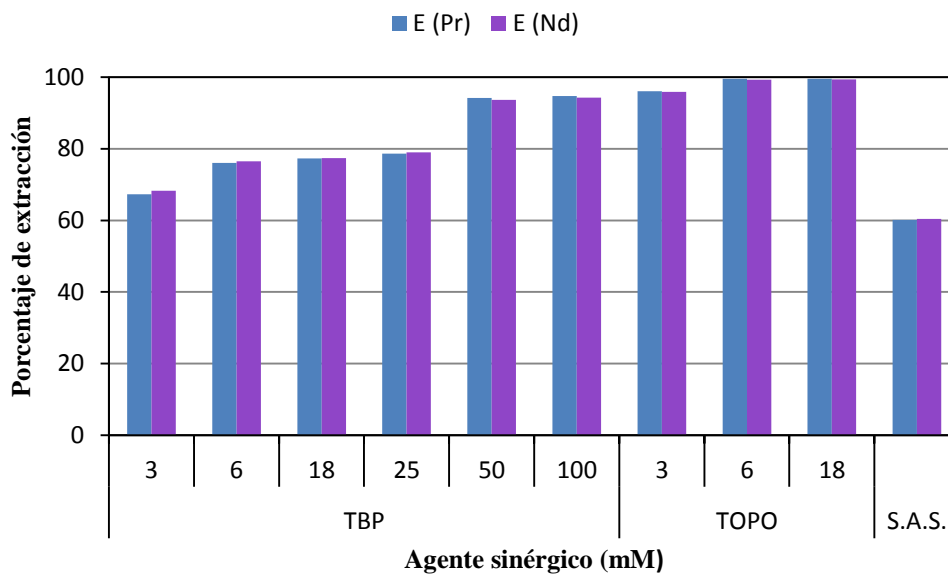


Figura 24. Porcentajes de extracción de los elementos praseodimio y neodimio a las diferentes concentraciones de los agentes sinérgicos.

En la Figura 24 se puede observar que al utilizar agente sinérgico los porcentajes de extracción aumentan considerablemente en todos los casos y, además, que el agente TOPO

posee un efecto sinérgico mayor que el TBP, dado que a iguales concentraciones el porcentaje de extracción con TOPO es mucho mayor. Si bien, el mecanismo de acción de sinergia no ha sido descrito claramente, es posible pensar que en este caso la formación del complejo lantánido-*carrier* se vería facilitada porque estos agentes neutros, TOPO y TBP, ocuparían sitios en la esfera de coordinación del ion Ln^{+3} ayudando a la formación del complejo. No obstante, se observa que no existe un grado de separación significativo o útil para proyectar etapas de separación en estas condiciones con MLE.

En la misma serie de experimentos las concentraciones detectadas en la fase acuosa interna permite determinar los porcentajes de transferencia de ambos elementos lantánidos. Estos resultados se presentan en la Figura 25.

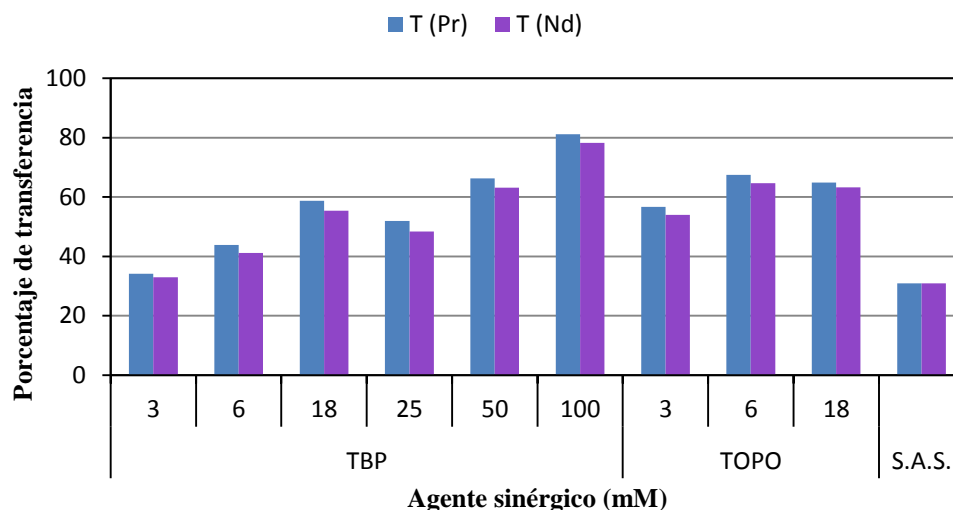


Figura 25. Porcentajes de transferencia de los elementos praseodimio y neodimio a las diferentes concentraciones de los agentes sinérgicos.

En la Figura 25 se observa que la presencia de agentes sinérgicos produce un aumento en la transferencia de praseodimio y neodimio hacia la fase acuosa interna, en comparación con aquellos experimentos de extracción que carecen de este agente. También se observa que en iguales concentraciones de agentes sinérgicos el TOPO transfiere mayor porcentaje de lantánido. Además, se logra advertir algún grado de separación entre ambos elementos, donde el praseodimio representa una tendencia de transferencia mayor que el neodimio.

Los coeficientes de selectividad de transferencia ($S_{\text{Ln}_1/\text{Ln}_2}$), obtenidos mediante la Ecuación 7, se presenta en la Figura 26.

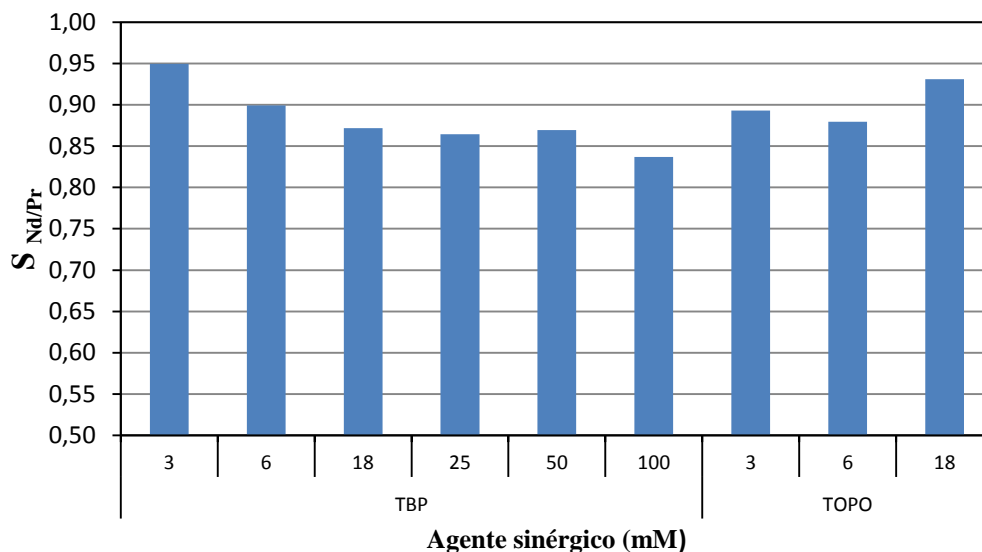


Figura 26. Selectividad de transferencia de la dupla neodimio/praseodimio con diferentes concentraciones de complejantes

En la Figura 26 se puede observar que dentro de los valores de selectividad el más lejano de 1,0 lo genera el agente sinérgico TBP en concentración de 100 mM, con un valor de 0,84, aproximadamente. Este valor a pesar de no estar en el rango óptimo para realizar una separación, permitiría generar una ruta de separación que conste de múltiples etapas de transferencia basadas en MLE.

La proyección de separación y pureza logradas se realizó en base a los coeficientes de distribución de transferencia, dados por las ecuaciones 5 y 6. Además se consideró la cantidad de elementos praseodimio y neodimio, transferidos hacia la fase acuosa interna en sucesivas etapas se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Porcentaje transferido de los elementos lantánidos y pureza de praseodimio en la fase acuosa interna

Etapa	Rendimiento (%)		Pureza %
	Pr	Nd	Pr
1	81,1	78,2	50,4
2	62,2	56,5	51,9
3	43,4	34,7	55,0
4	24,5	13,0	64,9
5	5,6	0,0	100,0

Si bien el porcentaje de rendimiento de praseodimio separado es bajo su pureza es elevada en cinco etapas de contacto de la alimentación con emulsión primaria fresca. Debe tenerse en consideración que las fases de desecho de cada etapa se pueden reprocesar directamente de forma simple.

4.3. Diseño de separación de La, Ce, Pr y Nd basado en etapas MLE

Mediante la recopilación y análisis de los antecedentes obtenidos del estudio de separación, de cada elemento lantánido en estudio a partir de una matriz que contiene a los cuatro elementos, es posible generar un diagrama de separación basado en etapas múltiples de extracción y transferencia con MLE. Las condiciones experimentales de cada etapa dependen de los mejores resultados obtenidos para la separación individual de cada elemento. El diagrama que representa dichos resultados se presenta en la Figura 27.

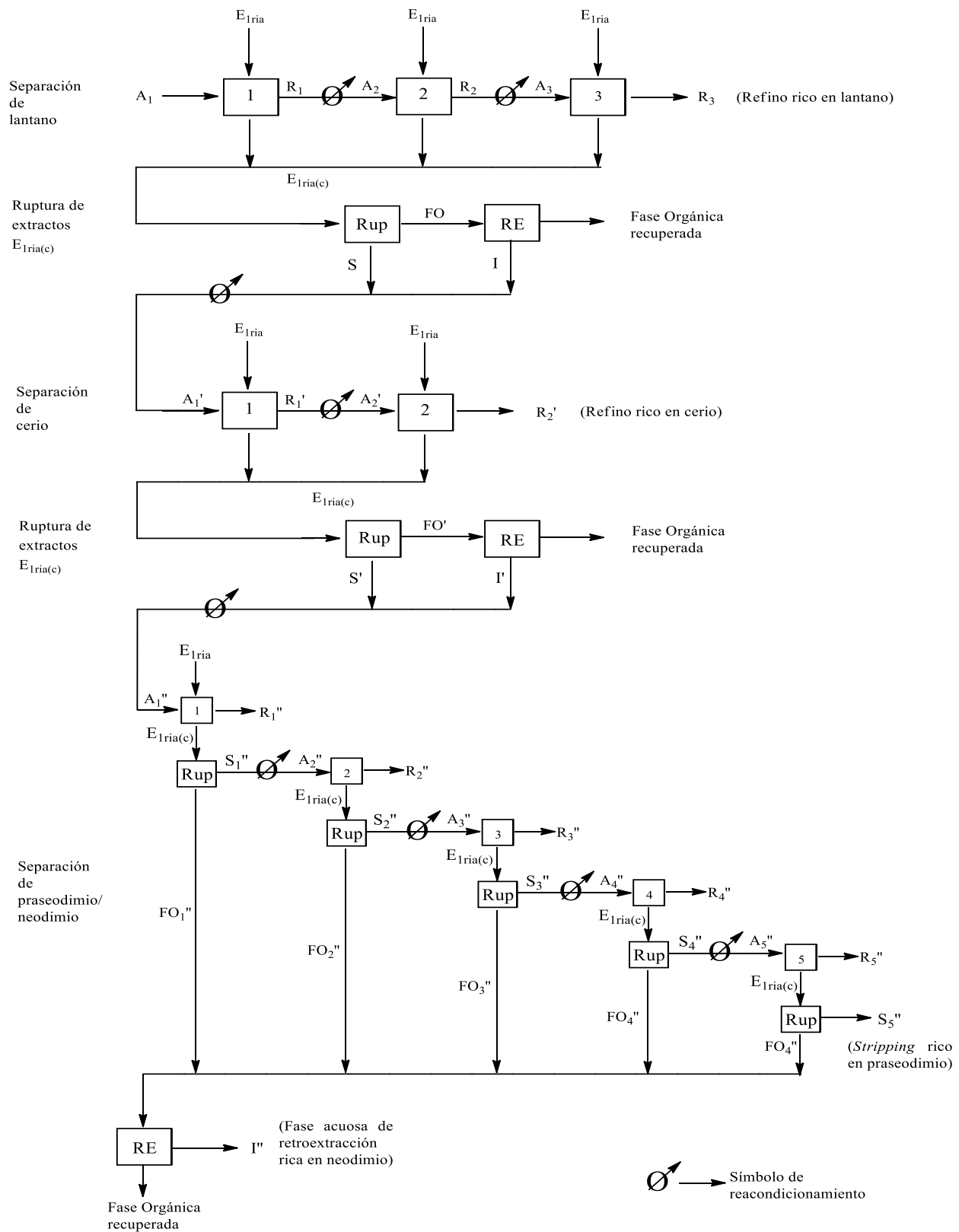


Figura 27. Esquema de separación de lantano, cerio, praseodimio y neodimio mediante membranas líquidas emulsificadas

En la Figura 27 se describe en primera instancia que se logra la separación de lantano en tres etapas de contacto de la alimentación (A_1) con emulsión primaria fresca (E_{1ria}). En este caso el elemento lantano permanece preferentemente sin extraer en la fase acuosa de refino (R_n). De este modo, se obtiene un 27,9% de rendimiento de lantano con una pureza de 86,5%, mientras que los otros elementos permanecen en las emulsiones primarias cargadas ($E_{1ria(c)}$). La separación de los demás elementos requiere de la recuperación del cerio, praseodimio y neodimio desde estas emulsiones primarias cargadas mediante su ruptura con un coalescedor electrostático. De este modo se obtienen una fase acuosa interna (S) y una fase orgánica cargada (FO) que producto de su retroextracción se obtiene la fase acuosa interna recuperada (I) y una fase orgánica recuperada. Producto del reacondicionamiento de la mezcla de fase acuosa interna (S) y la fase acuosa interna recuperada (I) se obtiene la fase acuosa de alimentación (A').

En segunda instancia, se procede con la separación del elemento cerio a partir de la fase acuosa de alimentación A' mediante dos etapas de contacto con emulsión primaria fresca. Esta nueva fase acuosa de alimentación A' requiere de la adición del agente oxidante H_2O_2 para modificar el estado de oxidación del cerio desde +3 a +4. En este caso el elemento cerio permanece preferentemente sin extraer en la fase acuosa de refino (R_n'). Así, se obtiene una fase acuosa (R_2') con un rendimiento de 33,3% y con pureza de prácticamente el 100%.

El procesamiento de las emulsiones primarias cargadas provenientes de las etapas de separación del cerio conduce a la obtención de una fase acuosa interna (S') y una fase orgánica cargada, que producto de su retroextracción se obtiene la fase acuosa interna recuperada (I'). A partir del reacondicionamiento de la mezcla de fase acuosa interna (S') y de la fase acuosa interna recuperada (I') se obtiene la fase acuosa de alimentación (A'').

Posteriormente, se efectúa la separación de praseodimio y neodimio mediante 5 etapas de contacto de la alimentación A'' con emulsión primaria fresca. En este caso ambos elementos se transfieren hacia la emulsión primaria y el praseodimio lo hace en mayor medida hacia la fase acuosa interna (S''). Producto de la ruptura de la emulsión primaria cargada, en cada etapa, se generan nuevas fases una acuosa interna (S_n'') que, a su vez, se reacondicionan y conforman la alimentación acuosa de la etapa siguiente (A_n''). De este modo, en la quinta etapa de contacto se genera una fase acuosa interna (S_5'') que contiene un 5,6% del praseodimio original con una pureza muy cercana al 100%.

Finalmente, luego de agrupar las fases orgánicas producto de cada etapa de contacto se retroextrae con HCl y se libera el neodimio hacia una solución acuosa final (I'') rica en este elemento.

No obstante en algunos casos el rendimiento de separación puede ser considerado bajo debe tenerse en cuenta, tal como se expresa en la sección 4.2.5.2, que las fases de desecho de cada etapa se pueden reprocessar directamente de forma simple.

Este resultado le confiere a la metodología gran potencial de aplicación en la separación de praseodimio y neodimio con membranas líquidas emulsificadas.

5. CONCLUSIONES

- Se determinó que el tiempo de contacto óptimo entre la emulsión primaria y la fase orgánica fresca fue de 15 minutos, para lograr los mayores porcentajes de extracción y transferencia.
- Desde el estudio de separación de duplas de elementos se encontró que el lantano se extrae significativamente en menor grado que los demás elementos, cuando se utiliza una concentración de 5 mM de CYANEX 272 en la fase membrana. En base a este resultado, se obtuvo que mediante tres etapas de extracción consecutivas se genera una fase acuosa de refino rica en lantano con una pureza de 86,5% y un rendimiento de 27,9%.
- Un cambio en las condiciones de la fase acuosa de alimentación, que contiene cerio, praseodimio y neodimio, mediante la adición del agente oxidante peróxido de hidrógeno y la modificación de su pH, además de la utilización del extractante D2EHPA, genera la acumulación del cerio en la fase acuosa de refino con una pureza cercana al 100% y un rendimiento de 33,3%.
- Se determinó que la separación de praseodimio y neodimio es extremadamente difícil de realizar y que requiere de la incorporación de agentes adicionales que provoquen un diferencial en el resultado de extracción.
- Se determinó que mediante la incorporación de agentes complejantes, tales como yoduro, tiocianato, citrato e imidazol a la fase acuosa de alimentación no permite una vía de separación significativa cuando se usa el transportador CYANEX 272 en la fase membrana.
- La incorporación del agente sinérgico TBP en concentración de 100 mM a la fase membrana permitió generar un coeficiente de separación neodimio/praseodimio de 0,84 en la fase acuosa interna de la doble emulsión. Mediante la proyección de este coeficiente en sucesivas etapas de extracción permitió generar en cinco etapas de contacto una fase acuosa interna cargada con una pureza, prácticamente, del 100% con un rendimiento de 5,6%.
- Se pudo obtener un diagrama de flujo que representa la separación de cada uno de los elementos lantánidos incluidos en este estudio mediante múltiples y sucesivas etapas de contacto de las respectivas soluciones de alimentación con membranas líquidas emulsificadas.

6. BIBLIOGRAFIA

1. V.S. Sastri, J.C. Büzli, V. Ramachandro Rao, G.V.S. Rayudu, J.R. Perumareddi., “Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes”, Elsevier B.V., Paises bajos, 1-5, (2003).
2. REE Hanbook: [en línea], <http://www.reehandbook.com/definition.html> [consulta: 6 mayo 2013].
3. Yu P., O’Keefe T.J. “The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems III” *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (12): 623-630, (2002).
4. Sonke J.E., Salters J.M.V. “Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect” *Geochimica et Cosmochimica*, Acta 70, 1495-1506, (2006).
5. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., 2012-2013, “Handbook of Chemistry and Physics”, Edition 93rd, CRC Press, 4-120.
6. Haxel G. and Hedrick, J. y Greta Orris, “Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology”, *U.S Geological Survey*, Fact Sheet 087-02, (2002).
7. Porcher P., Sáez Puche R., Maestro P. y Cascales C., “Tierras raras: materiales avanzados”, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, ISSN 1575-3417, N° 4:11-26, (2000).
8. Amedzake P., Brown E., Hömmerich U., Trivedi S. y Zavada J., “Crystal growth and spectroscopic characterization of Pr-doped KPb₂Cl₅ for mid-infrared laser applications”, *Journal of Crystal Growth*, 310 (7-9): 2015-2019, (2008).
9. Zhang W.Y., Stoica M., Eckert J., Yu P. y Jiang J.Z., “Preparation of bulk Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B nanocomposite magnets with high rare earth content”, *Intermetallics*, 16 (3): 341-344, (2008).
10. Saito T., “Magnetic properties of anisotropic Sm–Fe–N bulk magnets produced by spark plasma sintering method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (13): 1893-1897, (2008).
11. Xiaoqin Z., Qudong W., Yizhen L., Yanping Z., Wenjiang D. y Yunhu Z., "Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, 112 (1): 17-23, (2001).

-
12. Gao L., Chen R. y Han E. H., "Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (1-2): 379-384, (2009).
 13. Fujimoto H., Shimada H. y Yoshizawa S., "Mechanical properties of DyBaCuO superconducting bulks", *Physica C: Superconductivity*, 463-465: 374-378, (2007)
 14. Jiang Y., Shibayama A., Liu K. y Fujita T., "A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass", *Hydrometallurgy*, 76 (1-2): 1-9, (2005).
 15. Wang H. y Akid R., "Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel", *Corrosion Science*, 50 (4): 1142-1148, (2008).
 16. Service R. F., "Nations Move to Head Off Shortages of Rare Earths", *Science*, 327: 1596-1597, (2010)
 17. Xiaoyue Du, T.E. Graedel, "Uncovering the end uses of the rare earth elements", *Science of The Total Environment*, 461-462: 781-784, (2013)
 18. Johnson G.W., Sineros T.E., "Analysis of rare-earth elements in ore concentrate samples using direct current plasma spectrometry", -Proceedings of the 15 th Rare Earth Research Conference, NY, 3: 525-529,(1981).
 19. Zan, Zhang Bao, Lu Kc Yi, King Kuc Chu, Wang Wen Cheng, "Rare Earth industry in China", *Hydrometallurgy*, 9 (2): 205-210, (1982).
 20. Marc Humphries, "Rare Earth Elements: The Global Supply Chain", CRS Report Congress, Estados Unidos, 1-26, (2010).
 21. Schüler D., Buchert M, Liu R., Dittrich S, Merz C., "Study on Rare Earth and their Recycling" Öko-Institut, 1-124, (2011).
 22. Gschneidner, Karl A. Jr, "The Rare Earth Crisis: The supply/ Demand Situation for 2010-2015", *Journal on Material Matters*, Aldrich Chemical Co., 6 (2): 34-35(2011).
 23. Chen Z., "Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry", *Journal of Rare Earths*, 29 (1): 1-6, (2011).
 24. Massari S., Ruberti M., "Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies" *Resources Policy*, (39) 1: 36-43, (2013).
 25. Hong F., "Rare Earth: Production, Trade and Demand", *Journal of Iron and Steel Research, International*, 13(1): 33-38, (2006).

-
26. BBC News Bussiness: [en línea], <http://www.bbc.co.uk/news/business-17348648> [consulta: 14 mayo 2013].
 27. BBC News Bussiness: [en línea], <http://www.bbc.co.uk/news/business-20177210> [consulta: 14 mayo 2013].
 28. BBC News Bussiness: [en línea], <http://www.bbc.co.uk/news/technology-20986437> [consulta: 14 mayo 2013]
 29. Valderrama L., Pavez O. y Peres A., “Diversificando la minería; Tierras Raras, una Revisión”, Megadirectorio de la Minería y Empresas de Servicios: 38-43, (2002).
 30. Hirato T., Kajiyama H., Majima H., Awakura Y., “Electrolytic reduction of Eu(III) to Eu(II) in acidic chloride solutions with titanium cathode”, *Metall. Mater. Trans. B*, 26 (1): 1175-1181,(1995).
 31. A Yörükoğlu, İ Girgin, “Recovery of europium by electrochemical reduction from sulfate solutions”, *Hydrometallurgy*, 63 (1): 85-91, (2002).
 32. Vasudevan S., Sozhan G., Mohan S., Pushpavanam S., “An electrochemical process for the separation of cerium from rare earths”., *Hydrometallurgy*, 76 (1-2): 115-121, (2005).
 33. Fritz J.S., Richard G.G., “Separation of rare earth from other metal ions by Anion Exchange”, *Analytical Chemistry*, 36(6):1095-1097, (1964).
 34. F. Henry Firsching, Javad Mohammadzadel, “Solubility Products of the Rare Earth Carbonates”. *Journal of Chemical an Engineering*, 31 (1):42-44, (1986).
 35. Chun-fa L., Yun-fen J., Yong L., “Adsorption-extraction mechanism of heavy rare earth by Cyanex272-P507 impregnated resin” , *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (8): 1511-1516, (2010).
 36. Tian M., Song N., Wang D., Quan X., Jia Q., Lia W., Lin L., “Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements”, *Hydrometallurgy*, 111-112: 109113,(2012).
 37. Bochinski J., Smutz M., F.H. Spedding, “Separation of Monazite Rare Earths by Solvent Extraction”, *Ind. Eng. Chem.*, 50 (2): 157–160, (1958).
 38. Fang W., Sheng-ming X., Lin-yan L., Song-zhe C., Gang X. y Jing-ming X., “Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19: 468-473, (2009).

-
39. Nishihama S., Sakaguchi N., Hirai T. y Komasaawa I., "Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid", *Hydrometallurgy*, 64: 35-42, (2002).
 40. Fontana D. y Pietrelli L., "Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant", *Journal of Rare Earths*, 27 (5): 830-833, (2009).
 41. Benedetto J., Ciminelli V. y Neto J., "Comparison of extractants in the separation of samarium and gadolinium", *Minerals Engineering*, 6 (6): 597-605, (1993).
 42. Radhika S., Nagaphani B., Lakshmi M., Ramachandra B., "Liquid-Liquid extraction an separation possibilities of heavy an light rare-earths from phosphoric acid solution with acidic organophosphorus reagents". *Separation an Purification Technology*, 75 (3): 295-302, (2010).
 43. Douglas S. Flett, "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants", *Journal of Organometallic Chemistry.*, 690 (10): 2626-2438, (2005).
 44. Wang X., Li W., Meng S., Li D., "The extraction of rare earths using mixture of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81 (59) :761-766, (2006).
 45. Xiong Y., Wu D., Li D., "Mass transfer kinetics of yttrium (III) using a constant interfacial cell with laminar flow. Part II extraction with Cyanex 272", *Hidrometalurgy*, 82 (34):184-189, (2006).
 46. Abdeltawa A., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K., "Separation of La and Ce with PC-88A by counter-current mixer-settler extraction column", *Separation and Purification Technology*, 26 (2-3): 265-272, (2001).
 47. Fu N., Tanaka M., "Modeling of the Equilibria of Yttrium (III) and Europium (III) Solvent Extraction from Nitric Acid with PC-88A" *Materials Transactions*, 47 (1): 136-142, (2006).
 48. Li N. 1973. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures. United States Patent US 3.779.907.
 49. Li N., Cahn R., Naden D. and Lai R., "Liquid membrane processes for copper extraction", *Hidrometallurgy*, 9 (3): 277-305, (1983).

-
50. Valenzuela F., Fonseca C., Basualto C., Correa O., Tapia C., and Sapag J., “Removal of copper ions from a waste by a liquid emulsion membrane method”, *Miner. Eng.*, 18 (1): 33-40, (2005).
 51. Lee C., Wang S., Wang S., “Extraction of trivalent europium via emulsion liquid membrane containing PC-88A as mobile carrier”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (6): 1556–1564, (1994).
 52. Ahmad A.L., Kusumastuti A., Derek C.J.C., Ooi B.S., “Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization”, *Chemical Engineering Journal*, 171 (3): 870–882, (2011).
 53. Uezu K., Irie S., Yoshimura O., Goto M., Nakashio F., “Extraction of rare earth metals using liquid surfactant membranes in a mixco extractor”, *Chemical Engineering Research and Design*, 75 (5): 513–518, (1997).
 54. Liu X., Zhang X., “Simplified model for extraction of rare-earth ions using emulsion liquid membrane”, *Journal of Membrane Science*, 128 (2): 223–229, (1997).
 55. Basualto C., Valenzuela F., Molina L., Muñoz J.P., Fuentes E., and Sapag J., “ Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants”, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58 (2): 1785-1789, (2013).
 56. El-Nadi Y.A., “Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents”, *Hydrometallurgy*, 119-120: 23-29, (2012).