



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.**

**Departamento de Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química.**

**Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia**

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE QUIMICO

**LORENA PAOLA MOLINA CALDERÓN**

“TRANSFERENCIA DE LANTANO (III), CERIO (III),  
PRASEODIMIO (III) Y NEODIMIO (III) A TRAVÉS DE MEMBRANAS  
LIQUIDAS EMULSIFICADAS UTILIZANDO CYANEX 272 COMO  
AGENTE TRANSPORTADOR”

DIRECTORES DE MEMORIA:

Dr. CARLOS BASUALTO

Dr. EDWAR FUENTES

PROFESOR PATROCINANTE:

Prof. Titular, Químico, Máster Ing. Química

FERNANDO VALENZUELA

**2012**

**Agradecemos a:**

- **FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N°1100201**
- **CYTEC Chile por los extractantes Cyanex suministrados**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al finalizar este trabajo tan arduo y lleno de esfuerzo, quiero expresar en estas líneas mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización de esta memoria directa o indirectamente, leyendo, opinando, corrigiendo, teniendo paciencia, dando ánimo, acompañado en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.

Primero deseo agradecer especialmente a Dios por ser mi fuente de motivación en los momentos de angustia y por acompañarme todos los días. Porque que su luz me guio para no renunciar a este camino que hoy veo realizado.

De manera especial y sincera debo agradecer al Profesor Carlos Basualto por aceptarme para realizar esta memoria bajo su dirección, porque su apoyo y confianza en mi trabajo junto con su capacidad para guiar mis ideas, han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de este trabajo, sino también en mi formación como investigador. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos. Muchas gracias Profesor por lo paciente y buena persona que ha sido conmigo y por ayudarme a iniciar este nuevo camino en el Doctorado.

Es tanta la gente que ha estado conmigo en este camino, que ha creído en mí, incluso más que yo. En este marco destacó la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia (hermana, Papas, tíos, primos), en especial a mi Mamá que le estaré eternamente agradecida por todo el sacrificio que ha hecho para que sus hijas sean profesionales. También quiero agradecer a mi Papá, que aunque es una persona de pocas palabras, se que a todo el mundo le contaba a mis logros. Igualmente quiero nombrar a mi hermana en esta lista, porque siempre me enseñó a ver el lado positivo de todo y a no preocuparme por tonteras, gracias Andrea por escucharme y aconsejarme cuando no estaba bien de ánimo.

También quiero agradecer a mis amigos y merecedores de todo el significado de esta palabra, ellos fueron mi desconexión a mis problemas, solo bastó verlos, reír con ellos para despejar mi mente y comenzar otra vez. Me dieron mucho valor con palabras como, “Tu Puedes”, “ánimo”, “te ira bien”. Lala, Victor, Pauly, Vale, Caru, son los mejores y estoy feliz de tenerlos como amigos.

Finalmente no pueden quedar fuera de esta lista mis compañeros de laboratorio: Naty, Seba, Vale, Iza, Vivi, Leo, Ale, Gene, y a los pollitos nuevos, Fabi y Lucho. Todos han hecho de mi estadía en Unitarias mucho mas grata, con cuanta celebración se les ha ocurrido. Espero que siempre este la buena onda y las ganas de tirar la talla.

Resulta difícil agradecer a todos aquellos que de una u otra manera me han acompañado a lo largo de este camino, porque nunca alcanza el tiempo, el papel o la memoria para mencionar o dar con justicia todos los créditos y méritos a quienes se lo merecen. Por tanto, quiero agradecerles a todos los que creyeron que llegaría a esta instancia.

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y  
no en el resultado.*

*Un esfuerzo total es una victoria completa.*

*....Gandhi*



## TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
SUMMARY .....	3
1. INTRODUCCION .....	5
2. OBJETIVOS .....	12
2.1.Objetivo general.....	12
2.2.Objetivos específicos .....	12
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	13
3.1.Reactivos y equipo.....	13
3.1.1.    Reactivos orgánicos.....	13
3.1.2.    Reactivos inorgánicos.....	16
3.1.3.    Equipos y materiales .....	17
3.2.Procedimiento experimental .....	18
3.2.1.    Técnica colorimétrica de cuantificación con Arsenazo III.....	18
3.2.2.    Técnica ICP-MS .....	19
3.2.3.    Experimentos de Extracción por Solventes (SX) .....	19
3.2.4.    Experimentos de retroextracción.....	19
3.2.5.    Medición de tensiones interfaciales.....	20
3.2.6.    Experimentos con membrana líquida emulsificada.....	21
3.2.6.1.    Experimentos de cinética.....	22
3.2.6.2.    Diseño estadístico de experimentos.....	23
4. RESULTADOS Y DISCUSION .....	24
4.1.Marco teórico de Extracción, Retroextracción y MLE. ....	24
4.1.1.    Fundamento teórico de la Extracción por Solvente.....	24
4.1.2.    Fundamento teórico de la retroextracción .....	26
4.1.3.    Fundamento teórico de membranas líquidas emulsificadas. ....	27
4.2.Extracción por solvente convencional (SX).....	28
4.2.1.    Efecto del tipo de extractante en el pH de la solución de alimentación .....	28
4.2.2.    Extracción de los iones de ETR con extractantes órgano fosforados a pH 4 .....	30
4.2.3.    Extracción de los iones de ETR con CYANEX 272 como extractante .....	31
4.2.4.    Separación de los iones lantánidos con CYANEX 272 como extractante .....	33

4.2.4.1.	Extracción de los iones ETR en función de la concentración del extractante ....	34
4.2.4.2.	Extracción de los iones ETR en función de su concentración.....	35
4.2.4.3.	Retroextracción de los iones ETR desde una fase orgánica cargada.....	38
4.2.4.4.	Separación de la dupla Nd-Pr con EDTA .....	40
4.2.4.5.	Ruta de separación de los iones lantánidos .....	41
4.3.	Estudio de estabilidad de la doble emulsión .....	42
4.3.1.	Comportamiento de la actividad interfacial del SPAN 80 y el CYANEX 272 ..	43
4.3.2.	Efecto de la concentración del Span 80, CYANEX 272 y HCl .....	45
4.3.2.1.	Optimización de la estabilidad mediante diseño experimental de Compuesto Central .....	49
4.3.2.1.1.	Optimización de las variables de respuesta ( %E, %T, dVs) .....	52
4.3.3.	Estabilidad de la doble emulsión en función de la concentración inicial ETR ..	53
4.4.	Transferencia de los iones ETR a través de membranas líquidas emulsificadas. ....	54
4.4.1.	Equilibrio de extracción y transferencia de los iones ETR .....	54
4.4.2.	Cinética de extracción de los iones ETR con MLE.....	55
4.4.2.1	Modelo simplificado para la cinética de extracción de iones tierras raras usando MLE .....	56
4.4.3.	Comportamiento de la extracción y transferencia simultánea de iones TR.....	59
4.4.3.1.	Diseño experimental Plackett-Burman ( <i>screening</i> ).....	59
4.4.3.2.	Diseño de Compuesto Central .....	61
5.	CONCLUSIONES .....	65
6.	BIBLIOGRAFÍA .....	66
7.	ANEXOS.....	70

## RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió la transferencia del lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III), desde una fase acuosa de alimentación hacia una fase acuosa de retroextracción, por medio del transportador órgano fosforado CYANEX 272 contenido en una membrana líquida emulsificada.

En primera instancia se estudió el comportamiento ácido base de cuatro extractantes (D2EHPA, PC-88A, CYANEX 272, CYANEX 301) permitiendo conocer sus pKa aparentes y su disponibilidad para reaccionar con los iones Tierras Raras (TR) a ciertos pH. A partir de este conocimiento y las reacciones de extracción propiamente tales fue posible proponer la utilización de una fase acuosa de alimentación tamponada con el ácido 3-cloropropiónico a pH 4.

A través de los experimentos de extracción por solvente de cada uno de los iones TR con los cuatro extractantes en estudio, se determinó que el extractante más adecuado para el proceso fue el CYANEX 272, debido a su alta capacidad de extracción y mayor selectividad con los cuatro iones TR.

Si bien en un principio todos los experimentos se realizaron con alimentaciones monometálicas, después fue preciso probar el grado de competencia que se generaría al realizar la extracción de los iones lantánidos desde una alimentación polimetálica. Los resultados fueron coincidentes con los experimentos de extracción individuales de los iones TR, en donde el lantano es el ión que menos se extrajo en comparación con los otros tres. Por otro lado, los experimentos de retroextracción revelaron que el ion cerio presentaba el menor grado de transferencia hacia la fase acuosa interna. Todos estos conocimientos generados revelaron que la dupla Nd-Pr era difícil de separar con las condiciones ya establecidas. Por esta razón se agregó EDTA como agente quelante a una alimentación que contenía estos dos iones en iguales concentraciones (2mM), lográndose un coeficiente de selectividad máximo ( $S_{Pr/Nd}$ ) de 1,7.

Los experimentos de extracción por solvente (SX) generaron el conocimiento base para los experimentos de transporte de los cuatro iones lantánidos con CYANEX 272 a través de las Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE).

Previo al inicio de los experimentos de transferencia fue necesario lograr una doble emulsión de estabilidad adecuada en función de las concentraciones variables de sus componentes: transportador CYANEX 272, tensoactivo SPAN 80,  $Ln^{+3}$  (lantánidos) total y HCl en la fase acuosa de retroextracción. A partir del estudio de estabilidad, se observó que la

concentración del tensoactivo SPAN 80 presentó el efecto más crítico, donde una cantidad insuficiente produjo pérdida de la fase acuosa interna, disminuyendo el rendimiento de extracción. Por otro lado, una cantidad excesiva de SPAN 80 provocó el hinchamiento de la emulsión primaria. Como consecuencia de esto la fase acuosa interna que contiene al ion de interés se diluye o pierde pureza. En términos generales, para conservar el volumen de 75 mL de emulsión primaria, formada por 25 mL de fase acuosa interna más 50 mL de fase orgánica, es necesario utilizar alrededor de 1,2% p/v de SPAN 80, cuando la concentración en la alimentación de cada uno de los ETR es 0,5 mM. Para concentraciones mayores se necesita aproximadamente entre 2-2,1% p/v de tensoactivo.

Con los experimentos preliminares de transferencia de los iones TR en estudio, se pudo determinar que los elementos lantano, cerio, praseodimio y neodimio fueron extraídos eficientemente en el orden del 90% desde la alimentación, mientras que fueron transportados a través de la membrana hacia la fase acuosa interna en un rango entre 40-60%.

Posteriormente, un estudio cinético de la extracción de cada uno de los ETR, permitió observar que durante los primeros 5 min los iones cerio, praseodimio y neodimio experimentaron un rápido decaimiento en su concentración en la fase acuosa externa, mientras que para el ion lantano se requirió al menos de 10 min.

Finalmente, para lograr un enriquecimiento de cada uno de los iones metálicos mediante MLE desde una solución polimetálica, se realizaron dos diseños experimentales, uno de tipo *screening* y otro de optimización. Los resultados del primer diseño indicaron que el factor tiempo fue el único que presentó un efecto significativo sobre los porcentajes de extracción y transferencia de los ETR a través de la doble emulsión. En el segundo diseño los resultados indicaron que la presencia de EDTA en la fase acuosa externa tuvo un efecto negativo sobre el grado de transferencia de los iones TR hacia la fase orgánica.

## SUMMARY

In this work the transference of lanthanum (III), cerium (III), praseodymium (III) and neodymium (III) were studied, from a feed aqueous phase toward a backextraction aqueous phase by means of the organophosphorous CYANEX 272 carrier contained into an emulsified liquid membrane.

In the first instance the acid-base behavior of the four extractants (D2EHPA, PC-88A, CYANEX 272 and CYANEX 301) were studied allowing to know their apparent pKa and through it the availability to react with the rare earth ions (RE) at certain pH. From this knowledge and the actual such extraction reactions it was possible to propose the use of a buffered feed aqueous phase with 3-chloropropionic acid at pH 4.

Through the solvent extraction experiments for each one of the RE with the considered four extractants, it was determined that the most appropriated extractant for the process was CYANEX 272, owing to its high extraction capacity and better selectivity for the four RE ions.

Although at first all experiments were performed with monometallic feeds, afterward it was necessary to test the degree of competition that would be generated to perform the extraction of lanthanide ions from a polymetallic feed solution. The results were consistent with the individual extraction experiments of the RE ions, wherein lanthanum is the lesser extracted ion compared with the other three ones. On the other hand, the backextraction experiments showed that the cerium ion had the lowest degree of transference toward the internal aqueous phase. All this generated knowledge revealed that the pair Nd-Pr was difficult to separate at the established conditions. For this reason, EDTA as a chelating agent was added to the feed solution that contained these two ions at identical concentrations (2 mM), achieving a maximum selectivity coefficient ( $S_{Pr/Nd}$ ) of 1.7.

The solvent extraction (SX) experiments generated the base knowledge for the transport experiments of the four lanthanide ions with CYANEX 272 through Emulsified Liquid Membranes (ELM).

Before starting the transfer experiments it was necessary to achieve a satisfactory stability of the double emulsion as a function of the variation of the component concentrations: carrier CYANEX 272, surfactant SPAN 80, total  $Ln^{3+}$  (lanthanides) and HCl in the backextraction aqueous phase. From this stability study it was observed that the concentration of SPAN 80 surfactant showed the most significant effect, where an insufficient amount caused the loss of the internal aqueous phase, decreasing the efficiency of extraction. On the other side, an excessive amount of SPAN 80 caused a swelling degree of the primary emulsion. As a

consequence the internal aqueous phase that contains the ion of interest is diluted or lost its purity. In general terms, for keeping the volume of 75 mL of the primary emulsion, consisting of 25 mL of internal aqueous solution plus 50 mL of the organic solution, it is necessary to use about 1.2% w/v of the SPAN 80, when the concentration of each the REE in the feeding is 0.5 mM. For higher concentrations of the total REE about 2 to 2.1% w/v of surfactant are needed, approximately.

From the preliminary experiments related with the transfer study of the RE ions, it was determined that the lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium elements are removed efficiently in the order of 90% from the feed solution, while they were transported across the membrane toward the internal aqueous phase in the range of 40-60%.

Afterward, a kinetic study of the extraction of each one of the REE, allowed to note that during the first 5 min of the carrying out tests the cerium, praseodymium and neodymium ions experimented a fast decline in the concentration in the external aqueous phase, whereas for the ion lanthanum at least 10 min was required.

Finally, to achieve an enrichment of each one of the metal ions from a polymetallic solution by means MLE, two experimental designs were conducted, a screening one and another one related with the optimization type. The results of the first design indicated that the time factor was the unique significant effect on the extraction and transfer rates of the REE through the double emulsion. In the second design the results indicated that the presence of EDTA in the external aqueous phase has a negative effect on the transfer degree of the RE ions towards the organic phase.

## 1. INTRODUCCION

El grupo de elementos denominados como tierras raras han tenido una de las mayores incidencias en el diseño y fabricación de nuevos materiales, con un incremento notable año tras año en su demanda a nivel mundial. Entre estos materiales se pueden destacar: aditivos para aceros y nuevas aleaciones, magnetos permanentes, materiales para almacenar hidrógeno, discos de almacenamiento óptico-magnéticos, cátodos para la emisión de rayos luminiscentes específicos, aleaciones en el campo de los semiconductores, entre otros más. Variados equipos de uso diario, están constituidos de alguna forma por estos elementos, como por ejemplo tubos de rayos catódicos de los televisores, batería y sensores de automóviles, monitores y pantallas LCD, ampolletas de bajo consumo, imanes, vidrios de lentes ópticos, pilas de combustible, lámparas fluorescentes, catalizadores, entre otros.<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9</sup> Esto se debe a que estos metales poseen características físicas y químicas únicas, adecuadas para la fabricación de estos materiales. Todos estos usos requieren de metales de muy alta pureza<sup>10</sup>.

Los Elementos Tierras Raras (ETR) son un conjunto de 17 elementos pertenecientes al grupo IIIB de la tabla periódica, razón por la cual poseen un comportamiento químico similar. Están constituidos por el escandio número atómico 21 junto con el itrio de número atómico 39 y por los lantánidos o lantanoides, serie de elementos comprendidos entre el lantano y el lutecio de números atómicos 57 y 71, respectivamente<sup>11</sup>. Este grupo de lantánidos a su vez suele dividirse en dos categorías definidas por U.S.*Geological Survey*<sup>12</sup>: los ETR livianos, denominados LREE (Light Rare Earth Elements), elementos desde el La hasta el Sm, y los ETR pesados HREE (Heavy Rare Earth Elements), elementos desde el Eu hasta el Lu.

Las propiedades de los elementos lantánidos están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. Como se observa en la Tabla 1 la mayoría presenta una configuración  $[\text{Xe}]6s^24f^n$ , con la excepción del La, Gd y Lu cuya configuración es  $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$ .y en las cuales el valor de “n” es 0, 7 y 14, respectivamente.

**Tabla 1.** Configuración Electrónica de las TR neutras y trivalentes, estados de oxidación y radios iónicos( $M^{+3}$ ).

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

Los potenciales de ionización de los elementos TR son comparativamente bajos, clasificándose como elementos electropositivos. Como consecuencia de ello, forman compuestos de naturaleza esencialmente iónica. El estado de oxidación más estable es el trivalente  $M^{+3}$  que posee generalmente una configuración  $[Xe]4f^n$  y en algunos casos se ha observado la existencia de especies del tipo  $M^{+2}$  y  $M^{+4}$ , aunque estos estados siempre son menos estables que el estado +3. La existencia de dichas especies se ve favorecida en los casos en los que su formación supone alcanzar una configuración electrónica asociada a un aumento en la estabilidad respecto a la inicial del átomo, como son  $4f^0$ ,  $4f^7$  y  $4f^{14}$ . Así se puede explicar la existencia favorecida de especies como  $Ce^{+4}$ ,  $Tb^{+4}$ ,  $Eu^{+2}$  o  $Yb^{+2}$ .

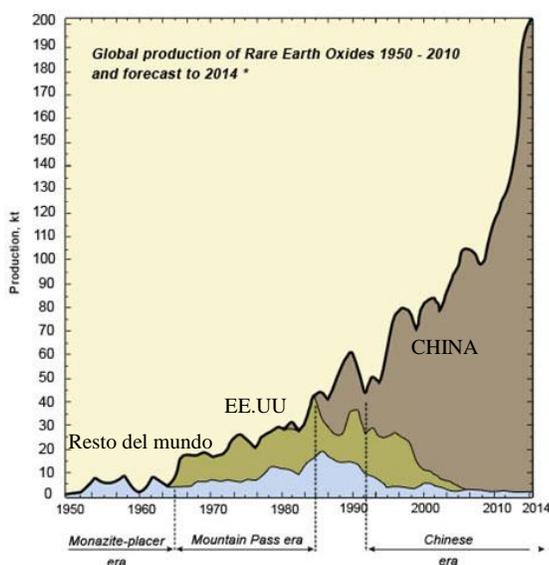
El término tierras raras se debe a que antiguamente se pensaba que la presencia de los elementos TR era escasa en la corteza terrestre. Hoy se sabe que esta supuesta escasez no es tal y su abundancia relativa está por encima de la de otros elementos como el Pb, Cs, Ag, Cd, Hg, entre otros<sup>13</sup>.

En general estos elementos se encuentran muy dispersos en la corteza terrestre, salvo algunos depósitos de mineral como la bastnaesita, monazita y xenotima, dentro de los cuales el más abundante es la bastnaesita, cuya composición química típica se describe en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Composición porcentual de los ETR principales contenidos en la bastnaesita

OTR	Mountain Pass EE.UU. <sup>14</sup> .	Bayan Obo, Mongolia, China <sup>15</sup>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,20%	23,00%
CeO <sub>2</sub>	49,10%	50,00%
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16%	6,20%
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,00%	18,50%
Otros	1,54%	2,30%

Después de décadas en que los ETR fueron considerados como rarezas geológicas, estos se han convertido recientemente en una industria en auge. La Figura 1 muestra cómo ha evolucionado la producción mundial de Óxidos de Tierras Raras (OTR), en donde China en la actualidad suministra más del 95 % de la demanda mundial y se estima que para el 2015 la demanda propia de este país superará su oferta<sup>16,17,18,19</sup>.

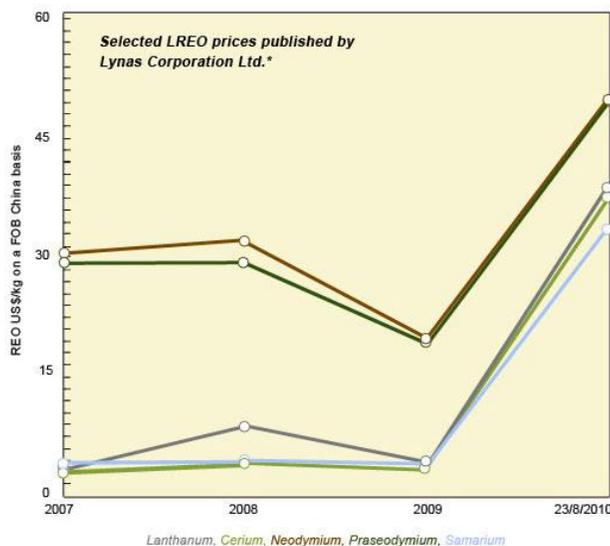


**Figura 1.** Producción Mundial de OTR entre 1950-2014

Al mismo tiempo en que la demanda mundial ha aumentado, China ha reducido significativamente sus cuotas de exportación de ETR debido al aumento en el consumo de su mercado interno, focalizado en el desarrollo de nuevas tecnologías y productos que demandan

ETR<sup>20</sup>. Esta amenaza de escasez del suministro ha hecho aumentar los precios rápidamente desde el 2008 hasta la fecha. Por otro lado, la oferta fuera de China es probable que llegue a ser crítica en las próximas décadas. Esto proporciona una oportunidad para las empresas del ámbito minero de descubrir y desarrollar recursos de tierras raras dentro de un mercado seguro.

La Figura 2 muestra la evolución de los precios de los óxidos de tierras raras livianas estos últimos años<sup>21,22</sup>.



**Figura 2.** Precios de los OTR en US\$/Kg

Por esta razón es preciso que el mercado de las TR se amplíe a países que posean estos minerales, incluido Chile, y comiencen a desarrollar tecnologías para la producción de estos metales altamente demandados.

Muchos investigadores y profesionales del área destacan 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 Región de nuestro país. Las reservas y su potencial no se han cuantificado todavía, pero se calcula que son de importancia. Las fuentes minerales que contiene las 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<sup>23</sup>. Los elementos presentes en mayor proporción son lantano, cerio, ytrio y neodimio, que constituyen más del 80% de este grupo.

Como ya se sabe, los iones trivalentes de los elementos TR presentan un comportamiento químico muy similar, por lo que su separación individual es considerada como una de las separaciones inorgánicas más complejas. En algunos casos se puede lograr buenas separaciones mediante la conversión a otro estado de oxidación de estabilidad adecuada, como es el caso del cerio y el europio<sup>24,25,26</sup>. Pero para los demás ETR el proceso de separación y purificación a partir de los diferentes minerales en los que se encuentran asociados, se ha convertido en tedioso y complicado. De hecho no ha sido hasta la segunda mitad del siglo XX cuando el aislamiento de estos elementos a nivel industrial ha sido posible y ello ha marcado el inicio de la incorporación de los mismos a diferentes procesos industriales. Se han descrito numerosos métodos de preparación y separación de tierras raras, pero existen dos técnicas principales utilizadas actualmente para la separación de los ETR:

- Sistema sólido-líquido, que hace uso de precipitación fraccionada o intercambio iónico. La precipitación química tiene el problema de presentar la redisolución de sus precipitados y, además, la gran cantidad de reactivos necesarios para generar esta precipitación viene a constituir otra fuente más de contaminación. Por otra parte, las técnicas de intercambio iónico se utilizan principalmente para la producción de pequeñas cantidades de los elementos de ETR más pesados<sup>27,28,29</sup>.
- Sistema líquido-líquido. Dentro de este sistema se encuentra la extracción por solventes (SX). Este es el proceso de extracción más utilizado, debido a que es un proceso altamente selectivo y que incurre en bajos costos de inversión y operación<sup>30,31,32</sup>. Sin embargo, no existe un procedimiento claro y conocido que se encuentre patentado.

Esta última técnica es la que más se ha empleado para la separación y purificación de las tierras raras. Dentro de un proceso de separación convencional es la operación unitaria que viene después de la lixiviación del mineral o concentrado. Por lo general, existe una primera etapa en la cual se pretende separar los elementos considerados en grupos como LREE y HREE. Esta separación se ve favorecida por los elevados factores de separación generados entre Nd/Sm y Gd/Tb, comparados con los factores de separación de los elementos adyacentes dentro de un mismo grupo de lantánidos<sup>33,34,35</sup>. Una vez conseguida esta separación el paso siguiente sería la extracción selectiva de cada uno de estos elementos. Muchas veces la selectividad depende del tipo de extractante seleccionado. Los extractantes organofosforados

tales como D2EHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) y PC-88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) han sido ampliamente utilizados en la separación y purificación de los iones lantánidos. Esta familia de extractantes derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico y fosfínico, se han convertido en unos de los extractantes más prometedores con respecto a la extracción y separación de ETR desde soluciones acuosas por medio de SX<sup>36,37,38,39,40,41</sup>.

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 es costoso, el tamaño grande 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 esta razón, una de las alternativas más promisorias que ha venido siendo estudiada, en particular en sus fundamentos teóricos, es el uso de las 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 las otras dos fases acuosas de una doble emulsión del tipo w/o/w. Dentro de la fase orgánica (fase membrana) se encuentra 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.<sup>42, 43, 44,45, 46, 47</sup>

En esta Memoria se estudia la transferencia de lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III), desde una fase acuosa de alimentación hacia una fase acuosa de retroextracción, con el transportador organofosforado CYANEX 272 contenido en una membrana líquida emulsificada. Para ello, se realizó un estudio preliminar de la extracción y retroextracción de los cuatro iones TR con una familia de extractantes organofosforados. Con estos resultados sería posible proponer una ruta de separación mediante extracción con solvente convencional con el extractante más adecuado. Una vez finalizada esta etapa el objetivo será encontrar las condiciones óptimas de transferencia y concentración de cada uno de los iones TR en un sistema de doble emulsión. Posteriormente, en una etapa final, se trabajará con soluciones acuosas que contienen los cuatro iones metálicos simultáneamente, tratando de simular una solución de lixiviación de bastnaesita, con el fin de explorar la posibilidad de encontrar las condiciones de separación de estos iones metálicos con la técnica

de MLE. También en esta etapa se utilizan diseños estadísticos de experimentos con el fin de visualizar las variables con mayor incidencia en el proceso de transporte de los iones a través de la membrana emulsificada. Se aplican modelos de equilibrio y cinéticos que den cuenta del fenómeno de transferencia y se proponen rutas de separación.

Esta Memoria, forma parte del segundo 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**

Generar un procedimiento de separación de los iones metálicos tierras raras lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III), simulando las concentraciones aproximadas contenidas en una solución de lixiviación basnaesita mediante membranas líquidas emulsificadas utilizando un extractante organofosforado como transportador.

### **2.2. Objetivos específicos**

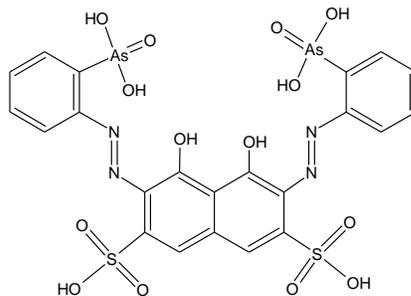
- Obtener diagramas de equilibrio de McCabe Thiele de los cuatro iones, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, con un extractante organofosforado apropiado.
- Establecer una ruta de separación de los cuatro iones tierras raras mediante extracción por solventes.
- Obtener las condiciones de estabilidad adecuadas de un sistema de doble emulsión formado por el extractante propuesto y un surfactante en un solvente apropiado, correlacionando con las mediciones de tensión interfacial.
- Lograr la transferencia de cada uno de los iones metálicos tierras Raras incluidos en este estudio entre dos fases acuosas mediante membrana líquida emulsificada. Aplicación de modelos con respecto a la transferencia de iones metálicos a través de la membrana líquida emulsificada.
- Lograr un proceso de enriquecimiento de cada uno de los iones metálicos TR incluidos en este estudio por medio de membranas líquidas emulsificadas a partir de una solución que contiene los cuatro iones metálicos TR.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reactivos y equipo

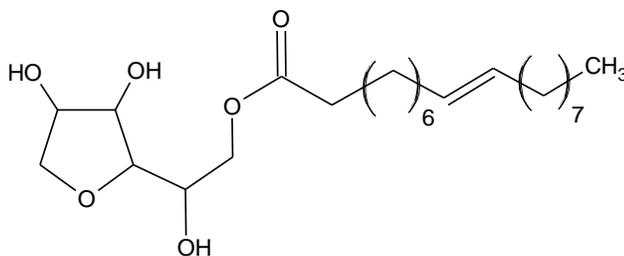
##### 3.1.1. Reactivos orgánicos

- Acido Acético: reactivo provisto por MERCK S.A., con una pureza de un 99,99%. Líquido soluble en agua, posee un peso molecular de 60,05 g/mol y una densidad de 1,05 g/mL (20°C). Su fórmula molecular es  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
- Ácido Cloroacético: reactivo de grado p.a. provisto por Winkler, con una pureza del 99%. Posee un peso molecular de 94,50 g/mol, un punto de fusión entre 60 - 63°C y un  $\text{pK}_a = 2,86$ . Altamente soluble en agua y su fórmula molecular es  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .
- Ácido Ascórbico: Reactivo de grado p.a. provisto por Winkler con una pureza de 99,5%. Soluble en Agua (40 g por 100 de Agua a 45°C), de fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  y peso molecular 176,13 g/mol. Su punto de fusión se encuentra entre 190 - 192°C.
- 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 108,53 g/mol y un  $\text{pK}_a = 3,96$ . Su punto de fusión se encuentra entre 37-40 °C. Reactivo para síntesis, fue suministrado por Merck con una pureza de 99,4%.
- EDTA: ácido etilendiamino tetraacético de fórmula molecular en su forma de sal disódica  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ , tiene un peso molecular de 372,24 g/mol y un punto de fusión de 110°C. Reactivo p.a. Titriplex® III suministrado por Merck S.A.
- Arsenazo III: Reactivo solido levemente soluble en agua. Su fórmula molecular es  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ , posee un peso molecular de 776,37 g/mol. Corresponde al ácido 2,2'-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfonaftileno-2,7-bisazo) bisbenceno arsónico cuya estructura se presenta en la Figura 3. Reactivo suministrado por Sigma-Aldrich.



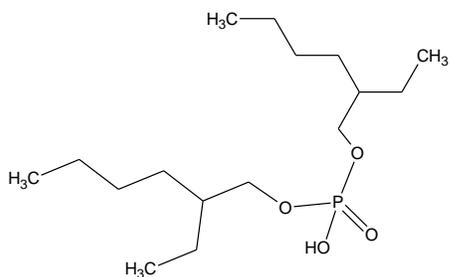
**Figura 3.** Estructura del Arsenazo III.

- Kerosene: Kerosene de aviación Jet-A1 suministrado por ENEX S.A. Mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos, aromáticos y olefínicos, de N° de átomos de carbono en el intervalo de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>. Corresponde a la fracción de la destilación del petróleo entre 150°C y 350°C. Solvente con un intervalo de densidad que puede variar entre 0,77-0,84 g/mL a 15°C y un punto de inflamación entre 65-85°C.
- SPAN 80: reactivo comercial cuyo principio activo es el monooleato de sorbitan, de nombre comercial SPAN 80. Reactivo suministrado por Merck S.A., posee un peso molecular de 428,60 g/mol y, una densidad de 1,0 g/mL a 20 °C, cuya fórmula molecular es C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>. Este reactivo es utilizado como surfactante no iónico y posee un valor de balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 4,3. Su estructura se presenta en la Figura 4.



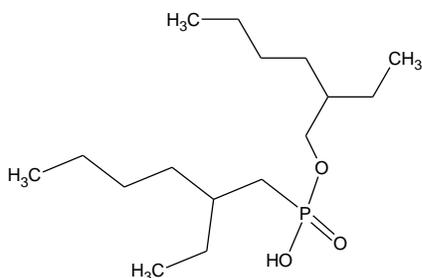
**Figura 4.** Estructura del SPAN 80

- D2EHPA: reactivo comercial cuyo principio activo es el ácido di (2-etilhexil) fosfórico cuya estructura se presenta en la Figura 5. Posee una fórmula molecular de C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>P. Es un líquido incoloro, corrosivo y de peso molecular 322,42 g/mol, posee una densidad de 0,97 g/mL a 20°C y una pureza mínima de un 95%. Reactivo suministrado por MERCK S.A.



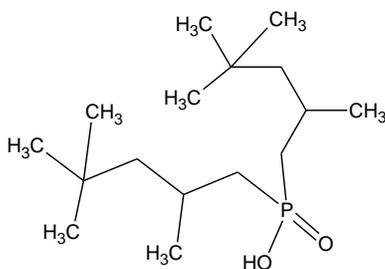
**Figura 5.** Estructura del extractante D2EHPA.

- PC88A: Mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico cuya estructura se presenta en la Figura 6. Posee una fórmula molecular de  $C_{16}H_{35}O_3P$ . Es un líquido incoloro, de peso molecular 306,4 g/mol, posee una densidad de 0,95 g/mL a 20°C y una pureza mínima de un 95%. Reactivo provisto por la empresa DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY, Japan.



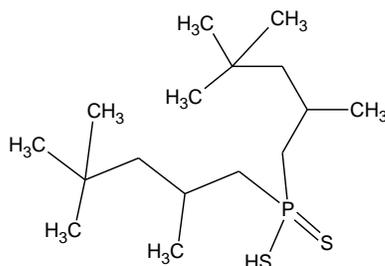
**Figura 6.** Estructura del extractante PC88A.

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



**Figura 7.** Estructura del extractante CYANEX 272.

- CYANEX 301: Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico. Su fórmula molecular es  $C_{16}H_{35}S_2P$ . Es un líquido verdoso, de peso molecular 322 g/mol, posee una viscosidad de 78 cp y una densidad de  $0,95 \text{ g/cm}^3$ , ambas a  $24^\circ\text{C}$ . Su solubilidad en agua es de 7 mg/L y su pureza es de 78% como mínimo. Reactivo provisto por CYTEC Chile. Su estructura se presenta en la Figura 8.



**Figura 8.** Estructura del extractante CYANEX 301.

### 3.1.2. Reactivos inorgánicos

- La  $(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MERCK de calidad p.a al 96 % de pureza, que presenta un peso molecular de 433,02 g/mol.
- $\text{Ce} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MERCK de calidad p.a.al 98,5 % de pureza, que presenta un peso molecular 434,23 g/mol.
- $\text{Pr} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. al 99,9 % de pureza, que presenta un peso molecular 435,02 g/mol.
- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  MERCK de calidad p.a. al 99% de pureza que presenta un peso molecular 336,48 g/mol.
- NaOH MERCK de calidad p.a . que presenta un peso molecular de 40 g/mol.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular 98,08 g/mol y densidad de 1,84 g/mL ( $20^\circ\text{C}$ ), variando su pureza entre un 95% y 97%.
- HCl fumante MERCK de calidad p.a. al 37 %, que presenta un peso molecular de 36,5 g/mol y una densidad de 1,19 g/mL ( $20^\circ\text{C}$ )
- $\text{HNO}_3$  MERCK de calidad p.a. al 65% , que presenta un peso molecular de 63,01 g/mol y una densidad 1,39 g/mL( $20^\circ$ )

### 3.1.3. Equipos y materiales

- La medición de pH en las soluciones acuosas se hizo mediante un pHmetro OAKLON modelo ION700, provisto de un electrodo de Ag/AgCl y un sensor de temperatura.
- Para la calibración del pH se utilizaron estándares Titripac<sup>®</sup> de pH 4, 7 y 10 provistos por MERCK.
- Los reactivos sólidos y algunos líquidos se masaron en una balanza analítica Radwag modelo AS220/C/2, que tiene una capacidad máxima y mínima de 220g y 10 mg, respectivamente y una exactitud de 0,1mg.
- Para la cuantificación de los ETR en soluciones acuosas monometálicas se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6715 de multiceldas, con un rango espectral de 190 nm-1100 nm.
- Se usaron cubetas desechables de poliestireno de la marca alemana RatioLab como recipiente de las muestras a analizar en el espectrofotómetro.
- Para la cuantificación de los ETR en soluciones acuosas polimetálicas, se utilizó un Espectrofotómetro de Masa con Plasma Inductivamente Acoplado ICP-MS, marca Agilent, modelo 7000, del Centro de Estudios Nucleares de la Reina a cargo de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), a quien se le solicitó sus servicios.
- La agitación aplicada al proceso de extracción y retroextracción en *batch* se llevó a cabo en un agitador del tipo orbital provisto por un baño termorregulado, ambos de Polyscience cuyos modelos son SH-20L y 20L-M, respectivamente.
- se utilizó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW20 para la preparación de soluciones orgánicas cargadas con ETR, provisto con un impulsor de paleta y con un agitador de hélice (4 aspas) en los experimentos de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa externa.
- Tanto para la preparación de la solución orgánica cargada como para la formación de la emulsión primaria y secundaria, se utilizó un baño termorregulado Labtech, modelo LWB-122D.
- Para la preparación de la emulsión primaria (W/O) se utilizó un agitador digital ultraturax IKA-T25D, de alta cizalla.
- Para el proceso de muestreo en los experimentos de cinética de extracción en MLE se utilizó una bomba peristáltica MasterFlex modelo N° 7523-35 de caudal regulable de 0,0 a 25,0 mL min<sup>-1</sup>, provisto por un cabezal de tamaño 13 y una manguera de silicona Tygon Tubing.

- Las microfotografías de las emulsiones fueron tomadas con un Microscopio óptico Zeiss Plus con 4 objetivos x5, x10, x40, x100.
- La ruptura de la emulsión se realizó mediante un coalescedor electrostático que consta de un transformador de alto voltaje, marca Turbolamp 220 V/15 KV, un regulador de voltaje variable Variac M10-520, un voltímetro, dos fusibles y dos electrodos de acero inoxidable N° 308, conectados a un alambre galvanizado cubierto por un aislante para evitar el paso de corriente a la muestra.
- El instrumento usado para medir la tensión superficial e interfacial (w/o) es un Tensiómetro Kruss K20 Easy-Dyne, que usa el método del anillo de Du Noüy.

### 3.2.Procedimiento experimental

#### 3.2.1. Técnica colorimétrica de cuantificación con Arsenazo III

Técnica espectrofotométrica que se basa en la absorción de luz visible por el complejo  $M^{+3}$ -ArsenazoIII 1:1 que posee  $\lambda$  máxima de 660 nm<sup>48</sup>. Este reactivo es comúnmente usado en la determinación colorimétrica cuantitativa de los iones tierras raras. Sin embargo, sólo es posible utilizar esta técnica para determinar el contenido total de los ETR. El procedimiento contempla la preparación de tres soluciones:

- Una solución *buffer* HCOOH/HCOO<sup>-</sup> de concentración 1M y pH 3,5
- Una solución *stock* de Arsenazo III de 5 mM, la cual fue utilizada para todas las determinaciones espectrofotométricas realizadas en este estudio.
- Solución madre del ion TR a 10 mM, para la elaboración de la curva de calibración entre 0,2 y 1,2 mM.

La determinación se realiza colocando 3 mL de *buffer* en la cubeta del espectrofotómetro, se agrega 100  $\mu$ L de solución de arsenazo y 100  $\mu$ L de solución problema o estándar. Posteriormente, se tapa, se agita, se deja desarrollar color durante algunos segundos y se lee su absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis.

### 3.2.2. Técnica ICP-MS

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

### 3.2.3. Experimentos de Extracción por Solventes (SX)

Todos los experimentos de extracción por solventes fueron de tipo *batch* de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se contactan 25 mL de fase orgánica que contiene el extractante disuelto en kerosene con 25 mL de fase acuosa en la cual están disueltos los iones TR a un pH determinado. El contacto se realiza dentro de un matraz Erlenmeyer de 100 mL, el cual se tapa y se sella con Parafilm. El proceso de extracción se efectúa en un agitador orbital provisto de un baño termoregulado a una temperatura de 25°C, la extracción se realiza con agitación constante de 150 rpm por 24 horas. Concluido este periodo, se procede a la separar la fase acuosa agotada (refino) de la fase orgánica “cargada” succionando la fase densa con una pipeta Pasteur. Luego, como proceso de limpieza, esta fase se vierte en embudos analíticos cubiertos con papel filtro de plegado simple, con el fin de retener la fase orgánica en caso de arrastre. Una vez concluido el proceso de separación, se procede a determinar las concentraciones de los iones metálicos TR en las soluciones acuosas de alimentación y refino, para luego determinar la concentración de los ETR en la fase orgánica por balance de masa.

El método analítico seleccionado para la cuantificación de los ETR depende exclusivamente del contenido de iones metálicos, según se explica en la sección 3.2.1 y 3.2.2.

En los distintos estudios de extracción por solventes el rango de concentración de los ETR en la fase de alimentación se encuentra entre 1 y 30 mM. Las soluciones tamponadas se prepararon con distintos tipos de *buffer* dependiendo del pH de trabajo. Para pH 3, 4 y 5 se usó ácido cloroacético, ácido ascórbico o ácido 3-cloropropiónico y ácido acético, respectivamente.

### 3.2.4. Experimentos de retroextracción

La realización de los experimentos de retroextracción de los iones lantánidos requiere que en primer lugar se preparen soluciones orgánicas cargadas de cada uno de los metales. Para ello se contactan 500 mL de fase acuosa con una concentración de 10 mM del ion  $\text{Ln}^{+3}$  en un vaso precipitado de 2 L con 500 mL de solución orgánica de 40 mM de CYANEX 272. Luego

se agita por 6 horas con un agitador con impulsor de paleta a 350 rpm aprox. en un baño termorregulado a 25 °C. Posteriormente, se separan ambas fases en un embudo de decantación de 500 mL y se analiza la fase acuosa con un espectrofotómetro UV-Vis usando la técnica de Arsenazo III descrita en la sección 3.2.1.

Para la realización de los experimentos de retroextracción propiamente tales, se contactaron 25 mL de fase orgánica cargada con 25 mL de una solución acuosa de HCl 1 M (solución retroextracción), en matraces Erlenmeyer de 100 mL, durante 24 horas en un agitador orbital provisto por un baño termoregulado a una temperatura de 25°C. Luego se separan las fases y se analizan las concentraciones de los iones TR resultantes en las fases acuosas por la técnica fotométrica de Arsenazo III descrita en la sección 3.2.1.

### **3.2.5. Medición de tensiones interfaciales**

Las mediciones de las tensiones interfaciales en este estudio se realizaron en un tensiómetro Kruss K20 Easy-Dyne de fabricación alemana que usa el método del anillo de Du Noüy, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se Suspende el anillo de *Du Noüy* desde el gancho del sensor de fuerza. Luego en un recipiente de vidrio de 100 mL se agrega la fase menos densa (fase orgánica), este reservorio se coloca en un soporte de muestra en el tensiómetro, el cual se mueve manualmente hacia arriba hasta que el anillo quede inmerso unos 3 mm en el líquido y se presiona *Tare*, para almacenar el peso del anillo en la fase ligera. Cuando en la pantalla aparece 0.000 g, se mueve el soporte hacia abajo y se remueve el recipiente con la muestra. Posteriormente se saca el anillo y se limpia con acetona, agua destilada y se flamea al rojo vivo, para luego sumergirlo nuevamente en agua destilada. Una vez que el anillo está seco se vuelve a suspender en el tensor de fuerza y en otro recipiente de muestra limpio se coloca 1/3 de su volumen con la fase más densa sobre el soporte de muestra del equipo. Este soporte se mueve hacia arriba hasta que el anillo se sumerja en el líquido y marque 3 cm en el indicador lateral. En seguida se agrega cuidadosamente la fase menos densa con una pipeta Pasteur, para luego apretar *START* y la medición comience automáticamente. Posteriormente el equipo entrega el valor promedio de varias mediciones de la tensión interfacial.

En estos experimentos se utilizó como fase ligera soluciones de D2EHPA, PC-88A, CYANEX 272, CYANEX 301, SPAN 80, SPAN-CYANEX 272 disueltos en kerosene, mientras que como fase densa agua destilada a pH 2 y 4 con *buffer* de ácido 3-cloropropiónico

0,2 M, en el último caso. Todas las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C, con una sensibilidad del equipo de 0,003 g y una velocidad de *stage* del 10%.

### 3.2.6. Experimentos con membrana líquida emulsificada

La obtención de una membrana líquida emulsificada requiere de la preparación de una emulsión doble del tipo w/o/w. Dicha preparación se debe llevar a cabo en dos etapas, la de formación de la emulsión primaria y, posteriormente, la de emulsión secundaria.

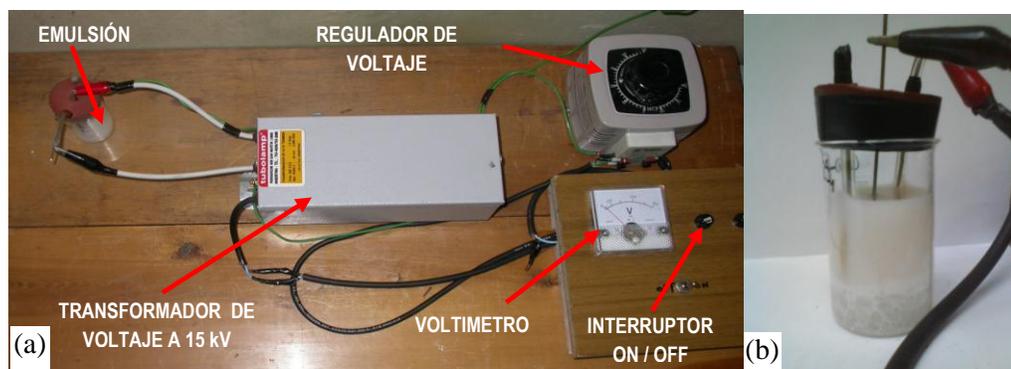
Para la obtención de la emulsión primaria se contactaron 50 mL de fase orgánica con 25 mL de fase acuosa de retroextracción en un vaso precipitado de 250 mL y se agitaron a 5.000 rpm por 4 min con un agitador ultraturax IKA-T25D. En este caso la fase acuosa de retroextracción estuvo constituida por una solución de HCl entre 1 y 4 M, según el caso, mientras que la fase orgánica por una solución de CYANEX 272 de 1 a 40 mM y tensoactivo SPAN 80 entre 0,2 y 2 % p/v, disueltos en kerosene.

Para la formación de la emulsión secundaria W/O/W se contactó con agitación suave 75 mL de la emulsión primaria con 250 mL de la fase acuosa de alimentación en un vaso precipitado de 600 mL mediante un impulsor de hélice en un agitador marca IKA-Werk modelo RW20. Este contacto se realizó durante 15 minutos a una velocidad de 110 rpm. Este recipiente, donde se contacta la emulsión primaria con la alimentación, se denomina Tanque Agitado Batch (TAB).

En estos experimentos la fase acuosa de alimentación consistió en una solución *buffer* de pH 4, de ácido 3-cloropropiónico a una concentración 0,2M, que contenía el o los iones tierras raras de concentraciones entre 0,5 y 3 mM.

Una vez terminado los tiempos de contacto se procedió a separar la emulsión primaria de la fase acuosa resultante “refino” mediante un embudo de decantación de 250 mL.

Para el análisis de la fase acuosa interna se requiere la ruptura de la emulsión primaria resultante cargada. Dicha ruptura se realizó con la ayuda de un coalescedor electrostático construido de acuerdo a las características y dimensiones presentadas en trabajos de otros autores<sup>49</sup>, tal como se presenta en la Figura 9 (a).



**Figura 9.** Coalescedor electroestático. (a) Configuración general. (b) Ruptura de la emulsión primaria

La emulsión primaria cargada fue colocada en un vaso precipitado de 100 mL donde se introdujeron los electrodos recubiertos de un material aislante eléctrico, tal como se presenta en la Figura 9 (b). Una vez colocada la cubierta protectora del equipo se aplicó un voltaje de 13600 V durante 5 min, hasta lograr la separación de las fases.

Una vez terminado el proceso de ruptura de la emulsión primaria se procedió a separar la fase acuosa (más densa) con una pipeta Pasteur y se vertió en un embudo analítico provisto con papel filtro de plegado simple, para evitar el paso de restos de fase orgánica.

### 3.2.6.1. Experimentos de cinética

La preparación de la doble emulsión se lleva a cabo con el procedimiento descrito en la sección 3.2.6. Sin embargo, en este caso el tiempo total de contacto de la emulsión primaria con la fase acuosa de alimentación en el TAB fue de 30 min. Mientras transcurre este lapso de tiempo se van tomando alícuotas de 500  $\mu$ L de muestras de alimentación cada un minuto, durante los primeros cinco minutos, y después cada cinco minutos hasta completar el tiempo total.

Para la realización de estos experimentos al TAB se le adicionó una manguera de succión conectada con una bomba peristáltica que permite el muestreo a los tiempos indicados.

Las concentraciones de cada uno de los iones lantánidos fueron analizadas por el método colorimétrico del Arsenazo III descrito en la sección 3.2.1.

### 3.2.6.2. Diseño estadístico de experimentos

Se utilizaron tres diseños experimentales:

1. El primero es uno de Compuesto Central, que considera  $2k+2^k+C$  experimentos ( $k = n^\circ$  de factores y  $C =$  centros), destinado a encontrar las condiciones de estabilidad óptima de la emulsión doble. En este modelo se consideran tres factores experimentales: las concentraciones de CYANEX 272 y de SPAN 80 en la fase membrana y de HCl en la fase acuosa interna de retroextracción. Este modelo tiene 5 niveles codificados para cada factor a estudiar,  $-\alpha, -1, 0, 1, \alpha$ , donde  $\alpha$  corresponde a 1,68.

2. El segundo es uno exploratorio (*screening*) del tipo Placket–Burman, que considera  $4 \cdot N$  experimentos con  $N=1, 2, 3$ , etc. Este modelo se podría clasificar como uno fraccionado de resolución 3, en los cuales los efectos de las interacciones se suman a los efectos principales. El diseño consideró 5 factores reales: el tiempo de contacto, la concentración de los 4 iones lantánidos y dos factores fantasmas, que permiten completar la matriz de experimentos. Este diseño presenta 2 niveles codificados para cada uno de los factores a estudiar ( $-1$  y  $+1$ ), al cual se le agregaron los valores centrales para evaluar el error experimental.

3. El tercer diseño fue de tipo Compuesto Central, elaborado con el fin de lograr las condiciones óptimas de separación de tres iones lantánidos, cerio, praseodimio y neodimio. Consideró como factores experimentales el tiempo de contacto entre la emulsión primaria y la alimentación y la concentración del agente quelante “EDTA” en la fase acuosa externa. El análisis de los datos se realizó aplicando un Test-T de límite de confianza, utilizando el *software* estadístico Statgraphics Centurion XV, con un nivel de confianza del 95% y un error de estimación del 0,05%.

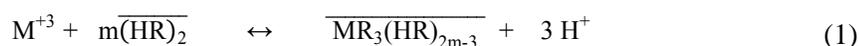
## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. Marco teórico de Extracción, Retroextracción y MLE.

#### 4.1.1. Fundamento teórico de la Extracción por Solvente

Un sistema de extracción por solventes implica una transferencia de masa desde una fase acuosa hacia una orgánica inmiscible, donde el analito a extraer se distribuirá entre las dos fases hasta alcanzar un equilibrio. En este estudio de extracción por solventes, los extractantes considerados fueron: D2EHPA, PC-88A, CYANEX 272 y CYANEX 301, todos clasificados como extractantes ácidos organofosforados.

En la literatura especializada SX las reacciones de extracción de iones metálicos con extractantes se representan por ecuaciones genéricas con estequiometrías a determinar en cada caso específico. Para el caso de iones metálicos trivalentes con extractantes ácidos organofosforados son del tipo dado por la Ecuación 1.



En esta Ecuación 1,  $M^{+3}$  es el ión metálico a extraer, HR es el extractante contenido en fase orgánica, que se presenta como dímero  $(HR)_2$ , y  $MR_3(HR)_{2m-3}$  el complejo metálico formado soluble sólo en fase orgánica. En esta ecuación las barras superiores indican que la especie está contenida en la fase orgánica<sup>50</sup>.

La cuantificación de la efectividad de extracción por un proceso SX se expresa comúnmente a través del Porcentaje de Extracción (%E), del Coeficiente de Distribución (D) y/o del Factor de Separación ( $S_{x/y}$ ). Cada uno de los cuales se representa por las ecuaciones 2, 3 y 4, respectivamente.

$$\%E = \frac{[M^{+3}]_0 - [M^{+3}]_{eq}}{[M^{+3}]_0} * 100 \quad (2)$$

$$D = \frac{[M^{+3}]_0 - [M^{+3}]_{eq}}{[M^{+3}]_{eq}} * \frac{V_{ac}}{V_{org}} \quad (3)$$

$$S_{x/y} = \frac{D_x}{D_y} \quad (4)$$

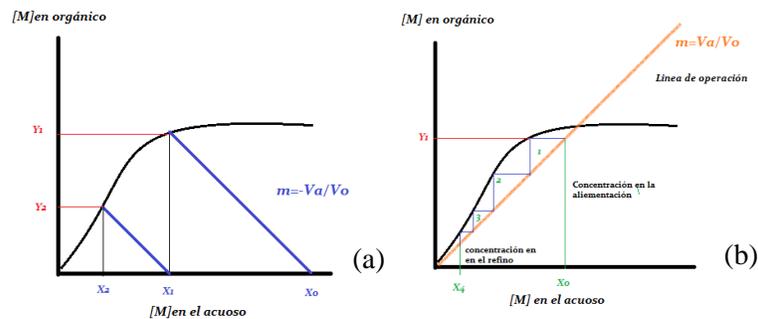
En estas ecuaciones los subíndices “org” y “ac” indican fase orgánica y fase acuosa, respectivamente, mientras que el subíndice “0” da cuenta del estado inicial del proceso y “eq” del final una vez alcanzado el equilibrio termodinámico.

Las isothermas de distribución corresponden a la representación gráfica de la concentración de la especie extraída en la fase orgánica versus su concentración remanente en la fase acuosa, una vez alcanzado el equilibrio termodinámico a una temperatura determinada. Dependiendo del sistema de extracción, ya sea simple o continuo en contracorriente, es posible estimar el número de contactos necesarios o etapas de equilibrio teórico para alcanzar un cierto grado de extracción en el proceso. Estas isothermas de distribución son fijas y sólo dependen de la química del sistema (concentración de los reactivos, pH, temperatura, etc.).

En estos diagramas de equilibrio se puede incluir la denominada línea operacional, basada en el balance de masa del sistema en particular. Esta línea varía con la razón de volúmenes  $V_a/V_o$  y las concentraciones del analito en la entrada y salida del sistema. Las ecuaciones 6 y 7 representan las líneas operacionales para los sistemas de extracción con solvente fresco en régimen de contacto simple y continuo en contracorriente, respectivamente.

$$Y_n = -\frac{V_a}{V_o}(X_n - X_0) \quad (6) \quad Y_1 = \frac{V_a}{V_o}(X_0 - X_n) \quad (7)$$

Las Figuras 10 a) y b) representan las isothermas de equilibrio de contacto simple y continuo en contracorriente con sus correspondientes líneas operacionales respectivamente. En particular el gráfico dado para el sistema continuo en contracorriente se conoce como diagrama de McCabe-Thiele.



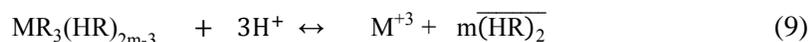
**Figura 10.** a) Sistema de extracción de contacto simple; b) Sistema de extracción en contra corriente

Si se considera una extracción en varias etapas con solvente fresco se puede obtener la expresión matemática, dada por la ecuación 8, que permite estimar la concentración del analito en el refino después de la n-ésima etapa de extracción ( $C_n$ ) en función de la concentración inicial en la fase acuosa de alimentación ( $C_i$ ), el coeficiente de distribución ( $D$ ), y los volúmenes de las fases orgánica ( $V_o$ ) y acuosa ( $V_a$ ).

$$C_n = C_i * \left[ \frac{1}{D \left( \frac{V_o}{V_a} \right) + 1} \right]^n \quad (8)$$

#### 4.1.2. Fundamento teórico de la retroextracción

Así como se han expresado ecuaciones y reacciones para la etapa de extracción es posible representar un desarrollo similar para el proceso inverso denominado retroextracción o *stripping*. La reacción de retroextracción de iones metálicos desde una fase orgánica que contiene al complejo extractante-ion se representan por ecuaciones genéricas con estequiometrias a determinar en cada caso específico, tal como se presenta para iones trivalentes con la Ecuación (9).



Esta ecuación da cuenta de la liberación de la especie metálica, contenida inicialmente en la fase orgánica formando parte de un complejo metálico  $MR_3(HR)_{2m-3}$  y debido a la alta acidez de la fase acuosa de *stripping* el extractante se regenera a su forma original.

Los resultados cuantitativos del proceso de retroextracción se pueden expresar a través de los porcentajes de *stripping* y de transferencia utilizando las ecuaciones (10) y (11), respectivamente. El porcentaje de transferencia también se puede formular en función de los porcentajes de extracción y *stripping*, Ecuación (12).

$$\%S = \left( \frac{m_{strip}}{(m_{org})_0} \right) * 100 = \frac{[M^{+3}]_{strip} * V_{strip}}{[MR_3(HR)_3]_0 * V_{org}} \quad (10)$$

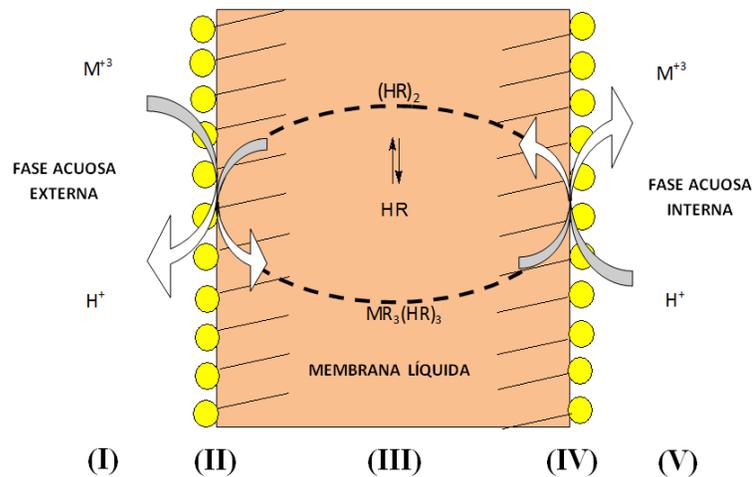
$$\%T = \left( \frac{m_{strip}}{(m_{ac})_0} \right) * 100 = \frac{[M^{+3}]_{strip} * V_{strip}}{[M^{+3}]_0 * V_0} * 100 \quad (11)$$

$$\%T = \frac{\%E*\%S}{100} \quad (12)$$

En estas ecuaciones “m” corresponde a la masa del ion metálico y los subíndices “strip”, “org” y “ac”, hacen alusión a la fase de *stripping*, orgánica y acuosa de alimentación, respectivamente, donde  $[M^{+3}]_{strip}$ ,  $[M^{+3}]_0$  y  $[MR_3(HR)_{2m-3}]_0$  representan la concentración en el stripping, la concentración inicial en la alimentación ion metálico TR y la concentración inicial del complejo metálico en el orgánico, respectivamente,  $V_{strip}$  es el volumen de la fase acuosa de stripping y  $V_0$  el volumen de la fase acuosa de alimentación.

#### 4.1.3. Fundamento teórico de membranas líquidas emulsificadas.

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 transporte se muestra en la Figura 11.



**Figura 11.** Mecanismo de transporte de los iones TR mediante MLE

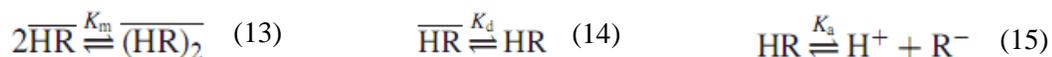
El mecanismo de extracción de iones metálicos mediante MLE se rige por un proceso de transferencia de masa acoplado a una reacción química, de acuerdo a las siguientes etapas:<sup>51</sup>

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

## 4.2. Extracción por solvente convencional (SX)

### 4.2.1. Efecto del tipo de extractante en el pH de la solución de alimentación

Para comprender de mejor manera el comportamiento de extracción es necesario considerar las diferentes reacciones que puede experimentar el extractante previo a su reacción con el ion metálico. En este contexto, los extractantes de tipo ácido organofosforado pueden sufrir diferentes grados de dimerización, distribución entre las fases orgánica y acuosa y disociación en la interfase, representados por las ecuaciones (13), (14) y (15), respectivamente.

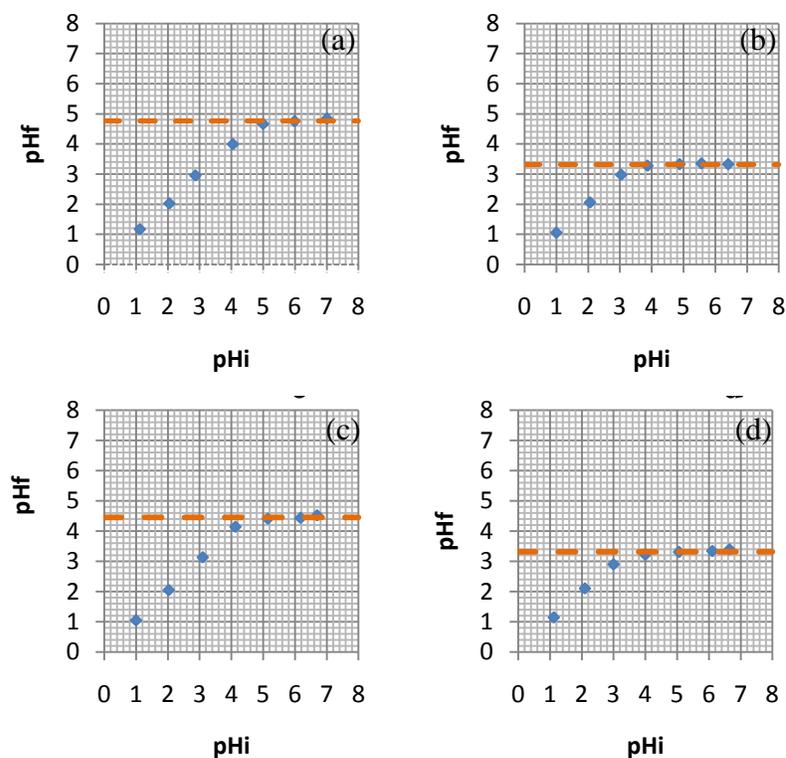


Las reacciones de extracción se representan genéricamente tal como se describe por la ecuación 1, pero no contempla los efectos debidos al aporte de protones a la fase acuosa debido a la disociación, ni los grados de dimerización y distribución entre fases, propias del extractante.

La constante de dimerización ( $K_m$ ) que presentan estos extractantes son del orden de  $10^4$ , aproximadamente, mientras que la distribución del monómero hacia la fase acuosa es insignificante con constantes  $K_d$  del orden de  $10^{-5}$ . En base a este tipo de datos, es posible suponer que la liberación de los protones por el monómero hacia la alimentación se produce en la interfase, sin que el extractante se solubilice en la fase acuosa. Además, mientras mayor es la constante de acidez ( $K_a$ ) mayor es la disminución del pH inicial de la fase acuosa de alimentación afectando la eficiencia de extracción de los ETR, pues los autores siempre indican que mientras mayor es el pH del medio acuoso el grado de extracción aumenta<sup>52</sup>.

Se realizó una serie de experimentos con el objeto de establecer el cambio de pH que experimenta la fase acuosa de alimentación al ser contactada con la fase orgánica que contiene al extractante ácido a una concentración de 40 mM. En estos ensayos la fase acuosa de alimentación fue agua destilada libre de ETR a distintos pH iniciales. Los resultados del pH final de la solución resultante, denominada refino, se muestran en la Figura 12.

Como se observa en la Figura 12, en el rango de pH bajo, la tendencia es que el pH inicial coincide con el final, mientras que a partir de un cierto valor, entre pH 4 y 5, siempre se obtiene el mismo pH final independiente del pH inicial utilizado. Este es el clásico comportamiento de un ácido débil en fase acuosa, mientras no está disociado, los pH iniciales y finales son los mismos, en cambio cuando el pH supera al valor de  $pK_a$  el valor del pH final es un valor fijo (zona *buffer*).



**Figura 12.** Relación entre el pH inicial de la alimentación y final del refino producto de la liberación de la disociación del extractante. a) D2EHPA, b) PC-88A, c) CYANEX-272, d) CYANEX 301.

De esta forma se puede relacionar el grado de disminución del  $\text{pH}_i$  con el de la acidez relativa del extractante. Es así como se pueden obtener los valores de  $\text{pK}_a$  “aparente” como un  $\text{pH}$  límite de variación para los diferentes extractantes del tipo ácido organofosforado estudiados, tal como se indica en la Tabla 3.

**Tabla 3.**  $\text{pH}$  limite de variación

<b>Extractante</b>	<b><math>\text{pH}_v</math></b>
D2EHPA	<b>4,76</b>
PC-88A	<b>3,32</b>
CYANEX-272	<b>4,45</b>
CYANEX-301	<b>3,31</b>

Según estos resultados de  $\text{pH}$  límite de variación, el grado de acidez de los extractantes de mayor a menor sería: CYANEX 301 >PC-88A> CYANEX272> D2EHPA. Sin embargo, mediante un análisis de este comportamiento a través de su estructura química, se debiera esperar una mayor acidez del extractante D2EHPA, seguidos correlativamente por los extractantes PC-88A, CYANEX 272 y CYANEX 301. Datos bibliográficos indican que esta sería la tendencia en los grados de acidez<sup>41</sup>.

La diferencia entre lo observado y esperado se debería a que se trabajó con los reactivos comerciales sin purificar que podrían contener agentes estabilizantes o de otro tipo.

#### **4.2.2. Extracción de los iones de ETR con extractantes órgano fosforados a $\text{pH}$ 4**

Se realizó un conjunto de experimentos con el objeto de comparar los porcentajes de extracción individuales de los cuatro iones lantánidos individualmente con los cuatro extractantes desde soluciones a  $\text{pH}$  4 con y sin buffer, manteniendo fijas las demás condiciones de trabajo. La fase orgánica estuvo constituida por cada uno de los cuatro extractantes considerados en este estudio a una concentración de 40 mM, mientras que la fase de alimentación por cada uno de los cuatro iones tierras raras en concentración de 1 mM. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Porcentajes de extracción de ETR con y sin buffer

	D2EHPA	PC88A	CYANEX 272	CYANEX 301
La S/B	96,6	66,1	20,1	9,7
La C/B	92,7	94,3	59,3	24,4
Ce S/B	90,7	84,1	37,0	12,1
Ce C/B	93,8	93,7	91,3	20,7
Pr S/B	95,4	91,1	45,5	18,3
Pr C/B	95,5	100,0	95,2	34,9
Nd S/B	94,7	80,8	31,8	7,9
Nd C/B	96,4	94,5	94,3	9,8

S/B= sin Buffer; C/B=con buffer

En la Tabla 4 se puede observar que los mejores porcentajes de extracción se obtienen con PC-88A y D2EHPA, los cuales se incrementan con la presencia del *buffer* en la fase acuosa de alimentación. Sin embargo, si se busca un proceso con fines separativos, estos extractantes resultan ser no adecuados porque, si bien extraen a todos los iones  $Ln^{+3}$  en altos grados, no son selectivos con ninguno de los ellos. En cambio, en los casos de los extractantes CYANEX 272 y 301 se observa bastante diferencia en los grados de extracción de los iones. No obstante, a diferencia del caso con extractante CYANEX 272, con el extractante CYANEX 301 se alcanzan grados de extracción insuficientes.

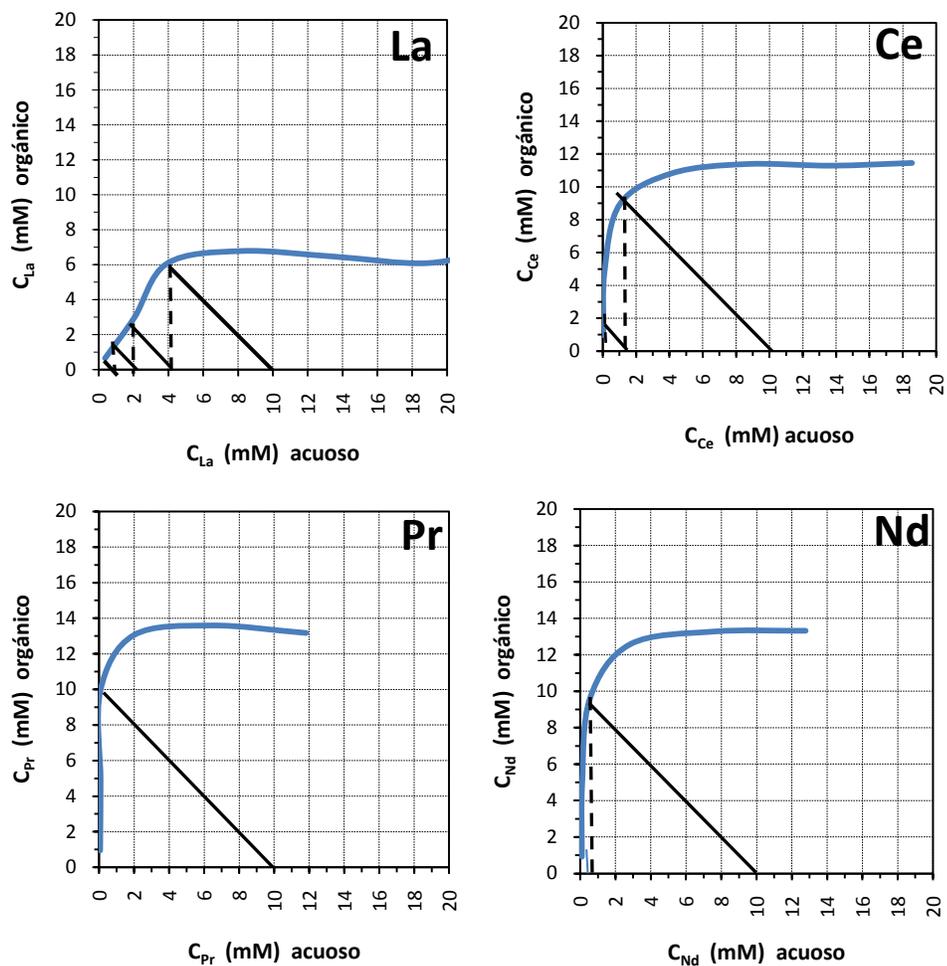
Dado que el objetivo de esta etapa es separar los iones metálicos tierra rara con un grado significativo de extracción, se escoge continuar el estudio posterior sólo con el extractante CYANEX 272 en medio *buffer* de pH 4.

#### 4.2.3. Extracción de los iones de ETR con CYANEX 272 como extractante

Con la finalidad de conocer en mayor profundidad el comportamiento de extracción de los cuatro iones con el extractante CYANEX 272, se estudió el grado de distribución logrado en forma individual para cada uno de los ETR una vez alcanzado el equilibrio de extracción. Para ello se elaboraron una serie de experimentos variando la concentración de ETR entre 1 y 30 mM, manteniendo constante el pH de la alimentación en 4 y utilizando una concentración inicial de extractante en 40 mM. Con los resultados obtenidos se obtuvieron los diagramas de equilibrio, tal como se presentan en la Figura 13.

En la Figura 13 se muestran los diagramas de equilibrio a pH 4 para La, Pr, Ce y Nd. En este gráfico se presentan, además, las líneas operacionales para cada contacto simple, líneas rectas de pendiente -1, dado que los volúmenes de ambas fases son iguales. Las líneas

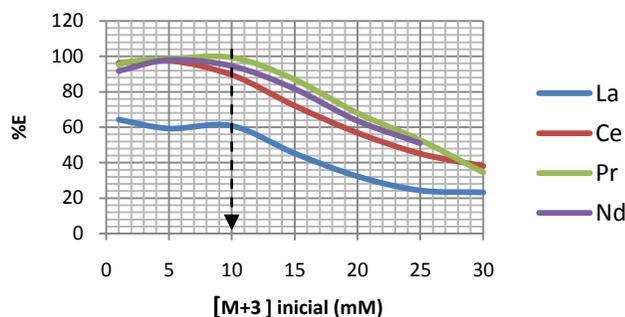
segmentadas indican la concentración obtenida en el refinado después de “n” contactos con solvente fresco, considerando un sistema de extracción de contacto simple.



**Figura 13.** Isothermas de distribución a pH 4 de lantano, cerio, praseodimio, neodimio; pH 4 con *buffer*; [CYANEX 272] = 40 mM

Estos diagramas permiten estimar el número de etapas de extracción en un sistema de contacto simple, necesarias para lograr extraer los iones lantano, cerio, praseodimio y neodimio, hasta alcanzar un nivel deseado. En el caso específico de una extracción cuantitativa de los cuatro iones desde una alimentación con concentraciones iniciales para cada ion de 10 mM, se necesitarían 4, 2, 1 y 1 contactos simples, respectivamente.

Los mismos resultados anteriores, expresados como porcentajes de extracción en función de su concentración inicial en la fase acuosa de alimentación a pH 4, se presentan en la Figura 14.



**Figura 14.** %E de los cuatro ETR con respecto a sus concentraciones iniciales en la alimentación

En esta Figura 14 se observa que para concentraciones iniciales bajo 10 mM de cada uno de los ETR los porcentajes de extracción son máximos, con valores cercanos a 100%, siendo 1 mM la concentración inicial en la que se obtiene la mayor eficiencia de extracción de los iones TR. También, de esta figura es posible deducir que el lantano se extrae en mucho menor medida que los otros tres elementos: Pr, Nd, Ce. Esta información es clave para establecer, posteriormente, una ruta de separación clara de estos cuatro elementos.

#### 4.2.4. Separación de los iones lantánidos con CYANEX 272 como extractante

Uno de los objetivos de esta memoria consiste en establecer una ruta de separación de los cuatro iones tierras raras mediante extracción por solventes. Por tal razón, se estudió el efecto en la extracción de los iones metálicos ETR contenidos en la fase acuosa de alimentación, en función de la concentración del extractante en la fase orgánica. Como parámetro de medida se utilizó el porcentaje de extracción del metal (%E), los coeficientes de distribución y selectividad. Además, el estudio también involucró la obtención de las condiciones óptimas bajo las cuales la recuperación de ion metálico desde la fase orgánica se maximiza.

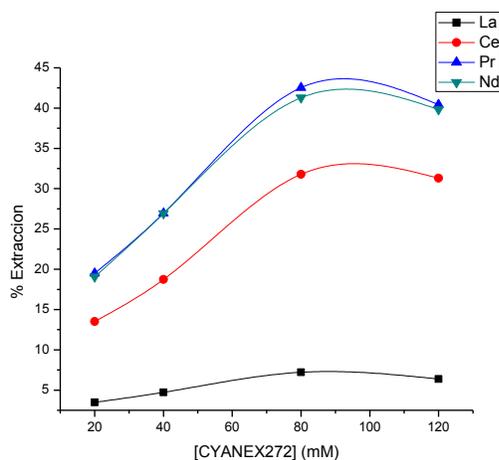
#### 4.2.4.1.Extracción de los iones ETR en función de la concentración del extractante

Se estudió el efecto de la variación de la concentración del extractante en la fase orgánica en el rango de 20 y 120 mM sobre la extracción simultánea de los ETR. En estos experimentos se mantuvo constante la concentración inicial de los iones metálicos en valores cercanos a 10 mM y el pH de la solución de alimentación a 4. El objetivo de este análisis fue observar el grado de competencia que se genera al variar la concentración del extractante en la fase orgánica. En la Tabla 5 se presentan las concentraciones iniciales de los 4 ETR en la alimentación.

**Tabla 5.** Concentraciones iniciales de los ETR en la alimentación

TR	mMi
La	8,6819
Ce	9,1422
Pr	9,7935
Nd	8,5483

Los resultados obtenidos se expresan en la Figura 15 como porcentajes de extracción.



**Figura 15.** Porcentajes de extracción de ETR en función del extractante CYANEX 272; *buffer* pH 4

La Figura 15 representa el efecto de la concentración de CYANEX 272 en la extracción de los iones TR desde una alimentación polimetálica. Se observa que a medida que aumenta la concentración de extractante la eficiencia de la extracción se incrementa hasta un máximo cuando la concentración del CYANEX es 80 mM. A concentraciones mayores el

porcentaje de extracción presenta una leve tendencia a disminuir, probablemente debido a que la viscosidad en la fase orgánica aumenta a tal punto que dificulta la transferencia de masa <sup>44</sup>.

Para definir una ruta de separación no solo basta obtener altos porcentajes de extracción sino que, además, el proceso debe ser selectivo. Esto implica definir las condiciones en que se alcanzan los mayores coeficientes de separación  $S_{x/y}$  entre todos los iones lantánidos. Este coeficiente de separación permite cuantificar cuántas veces un ion se extrae más con respecto a otro. En base a los mismos resultados indicados en la Figura 15, se determinaron estos valores de coeficientes, tal como se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Coeficientes de separación de los ETR

[CYANEX272]mM	$S_{x/y}$					
	Ce/La	Nd/La	Pr/La	Nd/Ce	Pr/Ce	Pr/Nd
20	4,33	6,53	6,71	1,51	1,55	1,03
40	4,65	7,43	7,44	1,60	1,60	1,00
80	5,99	9,04	9,52	1,51	1,590	1,05
120	6,68	9,70	9,95	1,45	1,490	1,03

En la Tabla 6 se observa que los coeficientes de separación con respecto al ion lantano son los más altos, lo que hace factible su separación de los demás iones. Por el contrario, el cerio, praseodimio y neodimio constituyen una mezcla difícil de separar debido a coeficientes de selectividad cercanos a uno. En general, la magnitud de los coeficientes de selectividad con respecto al lantano se incrementa cuando se aumenta la concentración del extractante en la fase orgánica. Sin embargo, cuando la concentración es superior a 80 mM los porcentajes de extracción tienden a disminuir, tal como se observa en la Figura 15.

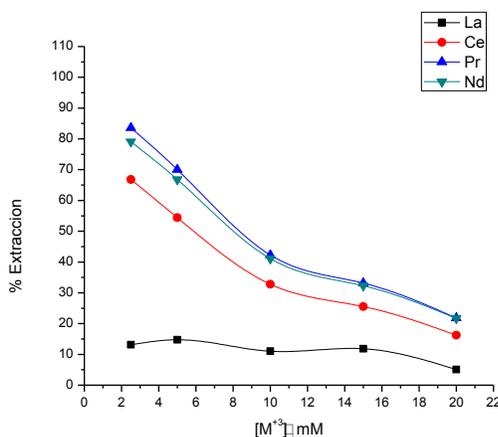
#### **4.2.4.2.Extracción de los iones ETR en función de su concentración.**

Se estudió el efecto en la extracción de los iones metálicos ETR contenidos en la fase acuosa de alimentación en función de la concentración inicial de los iones en estudio en el rango de 2,5 a 20 mM, manteniendo constante la concentración del CYANEX 272 en 40 mM y el pH de la fase acuosa en 4. Se prepararon cinco soluciones con diferentes niveles de concentración para cada uno de los iones TR, tal como se indica en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Concentraciones iniciales de los ETR utilizadas en la alimentación a pH 4

	La [mM] <sub>i</sub>	Ce [mM] <sub>i</sub>	Pr [mM] <sub>i</sub>	Nd [mM] <sub>i</sub>
solución 1	1,95	2,11	2,51	2,05
solución 2	4,15	4,46	4,93	4,31
solución 3	8,94	9,61	11,79	9,28
solución 4	13,86	14,77	17,32	14,63
solución 5	17,67	18,88	21,47	18,61

Los porcentajes de de extracción de los cuatro iones TR obtenidos en función de sus concentraciones iniciales a pH 4 se presentan en la Figura 16.



**Figura 16.** Porcentajes de extracción de ETR en función de la concentración inicial .  
[CYANEX 272]: 40 mM; *buffer* pH 4; [Ácido 3-Cloropropiónico]:0,5M

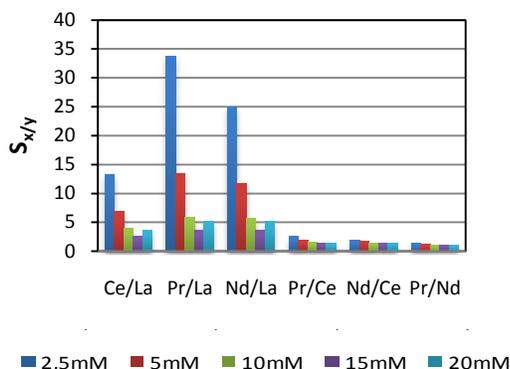
En la Figura 16 se observa que a medida que aumenta la concentración inicial de los iones TR en la fase acuosa el grado de extracción disminuye. Esta tendencia es lógica si se piensa que la cantidad de extractante libre disminuye en la medida que la concentración de los ETR aumenta, porque habría menos extractante disponible para reaccionar.

La máxima eficiencia de extracción se produce cuando la concentración inicial de ETR en la alimentación es 2 mM, aproximadamente. En este caso permanecen sin ser extraídos aproximadamente el 90%, 33%, 16% y 21% de La<sup>+3</sup>, Ce<sup>+3</sup>, Pr<sup>+3</sup> y Nd<sup>+3</sup>, respectivamente.

En cuanto al grado de separación que experimentan los iones TR, es posible concluir que, al pH estudiado, el lantano es el menos extraído y, por consiguiente, es el ion que se separaría de forma más eficiente de los otros tres, cuando el contenido inicial de cada uno de los iones lantánidos en la alimentación es 2 mM.

El porcentaje de extracción del ion lantano a este pH es, prácticamente, independiente de la concentración inicial del conjunto de iones en estudio. Sin embargo, la extracción de los demás TR se ve afectada negativamente con el aumento de la concentración inicial de los ETR en la alimentación, lo que conlleva a un refinado menos puro.

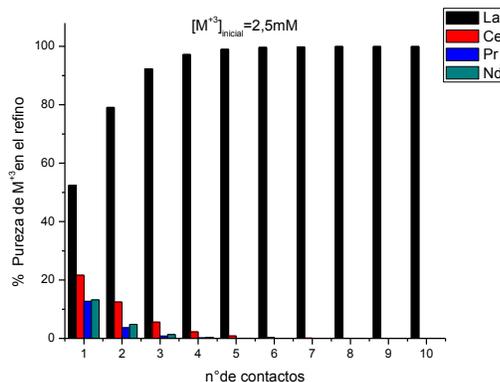
Se calcularon los coeficientes de separación obtenidos en esta serie de experimentos. Sus resultados se expresan gráficamente en la Figura 17.



**Figura 17.** Coeficientes de separación de los ETR. Fase acuosa:  $[Ln^{+3}]$  2,5-5-10-15-20 mM; Fase orgánica: [CYANEX 272] 40 mM; pH4 *buffer* ácido 3-cloroacético 0,5M.

En la Figura 17 se presentan los coeficientes de separación obtenidos para cada dupla de iones en diferentes niveles de concentración. El comportamiento observado de este coeficiente permite apreciar la evidente separación del ion lantano de los demás iones.

Si se proyectan estos coeficientes de separación mediante la Ecuación 8 en una solución de alimentación que contiene inicialmente 2,5 mM de cada uno de los iones lantánidos, aproximadamente, se obtiene el número de contactos necesarios para obtener un refinado de pureza deseada. La Figura 18 representa esta estimación.



**Figura 18.** Porcentaje de pureza del refinado en función del número de contactos con solvente puro. [CYANEX 272] 40 mM;  $[Ln^{+3}]_i = 2,5mM$ ; pH 4 *buffer* ácido 3-cloropropiónico

En la Figura 18 se representa la pureza de la fase acuosa resultante (refino) después de haber realizado un determinado número de contactos de la fase acuosa de alimentación inicial y sus sucesivos refinados con fase orgánica fresca, de 40 mM de CYANEX 272 en kerosene. En esta figura se observa que es posible lograr en un cuarto contacto una solución de lantano con un grado de pureza del 97,3% de lantano, con un rendimiento global de un 56,4%, mientras que una vez producido el quinto contacto, se obtiene una pureza del 99% con un rendimiento global del 49,2 %.

#### 4.2.4.3. Retroextracción de los iones ETR desde una fase orgánica cargada.

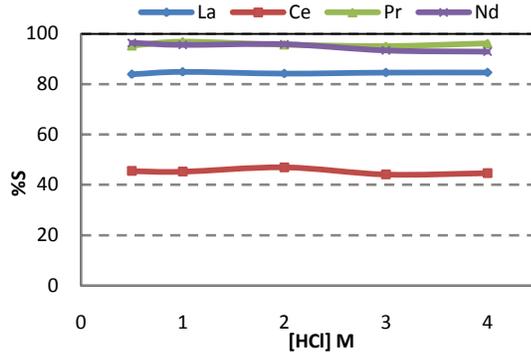
La reacción de retroextracción del proceso está descrita por la Ecuación 9, donde se representa la liberación del ion metálico contenido en la fase orgánica y la regeneración simultánea del extractante. Como se deduce de esta ecuación, el grado de desplazamiento hacia los productos está gobernado por la acidez del medio acuoso. Por esta razón los experimentos que dan cuenta de la recuperación de los iones lantánidos consideraron sólo la concentración del ácido utilizado en la fase acuosa (*stripping*).

En todos los casos la fase orgánica estuvo constituida por soluciones del complejo Metal-CYANEX 272 disueltos en kerosene y considerando un solo ETR, cuyas concentraciones se indican en la Tabla 8 como  $MR_3(HR)_3$  expresadas en mM. Como fase acuosa de retroextracción se consideraron soluciones de HCl en el rango de concentraciones de 0,5 a 4M.

**Tabla 8.** Concentraciones iniciales de los complejos metálicos

$M^{+3}$	$MR_3(HR)_3$ (mM)
lantano	3,58
cerio	7,17
praseodimio	8,61
neodimio	8,24

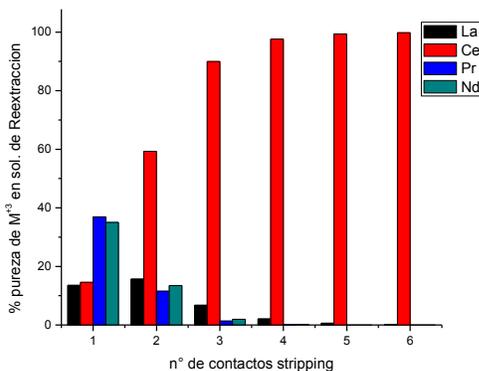
El efecto de la concentración de HCl sobre la eficiencia de retroextracción de los cuatro iones lantánidos en estudio se presenta en la Figura 19.



**Figura 19.** Porcentajes de *stripping* en función de la concentración del HCl

Se observa en la Figura 19 que el proceso de retroextracción de los cuatro elementos tierras raras desde la fase orgánica, es independiente de la concentración de HCl dentro del rango estudiado. En cuanto al grado de recuperación desde la fase orgánica es más efectivo para Pr, Nd y La, con un porcentaje de *stripping* promedio de 96%, 95% y 85%, respectivamente, mientras que en el caso Ce la recuperación desde la fase orgánica no superó el 50%.

A partir de los resultados obtenidos es posible proyectar un proceso de retroextracción en varios contactos que permitiría aislar en forma efectiva el ion metálico cerio. La Figura 20 da cuenta del grado de pureza que alcanzaría en la fase acuosa *stripping* para cada uno de los contactos planteados utilizando una fase acuosa de HCl 1M.



**Figura 20.** Grado de pureza de los iones TR en la fase acuosa de retroextracción logrados para sucesivos contactos

En la Figura 20 se presentan los resultados de la estimación de los grados de pureza que alcanzarían cada uno de los iones TR al equilibrio en la fase acuosa de *stripping* para cada uno de los sucesivos contactos. En el primer contacto se obtiene una fase acuosa constituida principalmente de praseodimio y neodimio, con porcentajes cercanos al 35%, mientras que el cerio y el lantano se encuentran presentes bajo el 15%. La fase orgánica resultante queda constituida principalmente por el complejo Ce-CYANEX 272 en un 75%. En un segundo contacto de esta fase orgánica 1 con una solución fresca de retroextracción se obtendría una fase acuosa 2 constituida principalmente por 59,3% de cerio. En tanto que, la fase orgánica resultante contendría un grado de pureza de 95% de cerio-CYANEX 272. Para un tercer contacto esta fase orgánica 2 se contacta nuevamente con solución fresca de *stripping*, obteniendo una solución acuosa 3 con una pureza del 90% de cerio y una orgánica 3 con un 99% de cerio.

#### 4.2.4.4. Separación de la dupla Nd-Pr con EDTA .

Mediante el análisis de los resultados obtenidos en las etapas de SX y retroextracción de los iones ETR, se observó que la máxima eficiencia en ambos procesos es lograda con los iones Pr y Nd, lo que se traduce en un problema al tratar de separar estos iones por estas vías. Sin embargo, se estudió la adición de un agente complejante soluble en agua al sistema, tal como EDTA, con la intención de mejorar las selectividad entre praseodimio y neodimio.

La extracción simultánea de la dupla Nd-Pr se realizó agregando diferentes concentraciones de EDTA en la fase de alimentación, manteniendo constante la concentración de cada ion metálico en 2 mM, el pH en la alimentación y la concentración del CYANEX 272 en 40 mM. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9, como porcentajes de extracción y como coeficientes de selectividad.

**Tabla 9.** Porcentajes de extracción y coeficientes de selectividad a pH 4

[EDTA] mM	%E		S <sub>Pr/Nd</sub>
	Pr	Nd	
1	77,60	67,67	1,66
2	53,08	41,54	1,59
3	22,67	17,50	1,38

En la Tabla 10 se observa en general que el praseodimio se extrae mejor que el neodimio en presencia de EDTA disuelto en la fase acuosa de alimentación. Este comportamiento es concordante al esperado teniendo en consideración que las constantes de equilibrio de formación de los complejos metálicos Ln-EDTA son  $7,24 \cdot 10^{18}$  y  $1,023 \cdot 10^{19}$  para el Pr y Nd, respectivamente. Debido a que estas constantes de formación son tan grandes no permiten que haya EDTA libre y como consecuencia mientras más grande sean las concentraciones de EDTA habrá menos metal libre disponible para reaccionar con el extractante.

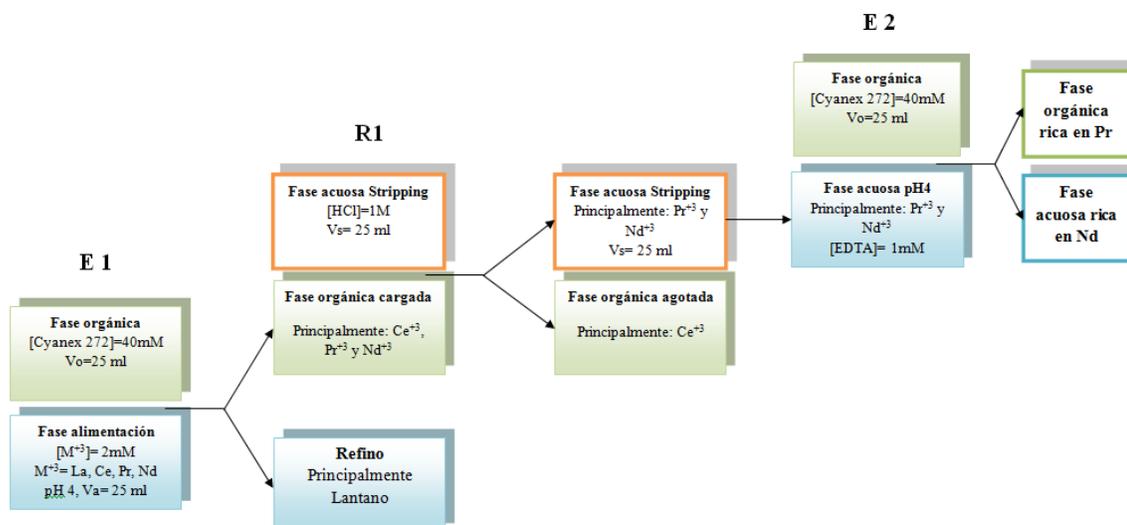
A través del software de especiación química CHEAQS Pro, se estimaron las cantidades de especies químicas presentes en la fase acuosa una vez alcanzado el equilibrio, cuando se tiene una solución acuosa de iones lantánidos en presencia de EDTA. Los resultados obtenidos dan cuenta que los porcentajes de iones libres de praseodimio y neodimio coinciden con los porcentajes de extracción obtenidos para estos TR.

El máximo grado de separación de la dupla Pr-Nd se logró cuando la concentración del ligante EDTA fue de 1 mM, en cuyo caso el factor de separación del praseodimio fue 1,66 veces el del neodimio. Este resultado fue similar al calculado con los datos de especiación de los iones TR ( $S_{Pr/Nd} = 1,63$ ) suponiendo que la especie iónica  $M^{+3}$  libre es extraída en su totalidad.

#### **4.2.4.5. Ruta de separación de los iones lantánidos**

Con los resultados obtenidos en los experimentos SX es posible estimar una ruta de separación, contemplando la baja eficiencia de extracción del ion lantano, la baja retroextracción del ion cerio y la separación final de la dupla Pr-Nd con EDTA.

Para llevar a cabo la separación, una fase de alimentación polimetálica se sometió a un equilibrio de extracción con una fase orgánica compuesta de 40 mM de CYANEX 272 en kerosene y posteriormente esta fase orgánica cargada fue contactada con una solución de retroextracción. El diagrama de flujo del proceso global de separación se representa en la Figura 21.



**Figura 21.** Diagrama de flujo para el proceso de separación de ETR

El diagrama de flujo presentado en la Figura 21 muestra el proceso de separación de los iones metálicos ETR en tres etapas. La primera (E1) es una etapa de extracción mediante el contacto de una fase acuosa de alimentación que contiene 2mM de cada uno de los iones en estudio, con una fase orgánica con 40 mM de CYANEX 272. En estas condiciones gran parte del praseodimio, neodimio y cerio serían extraídos hacia la fase orgánica resultando un refino constituido principalmente por lantano. La segunda etapa (R1) es un proceso de retroextracción de la fase orgánica cargada en E1 con una solución de ácido clorhídrico 1M, en donde se espera que el praseodimio y neodimio sean liberados ventajosamente a la fase acuosa, en comparación con el cerio que permanecería mayoritariamente en la fase orgánica. La tercera etapa es una segunda extracción E2 en donde se busca la separación de praseodimio y neodimio adicionando EDTA a la alimentación.

### 4.3. Estudio de estabilidad de la doble emulsión

Las membranas líquidas emulsificadas se forman cuando se preparan emulsiones dobles, ya sean del tipo o/w/o o w/o/w. Como metodología las del tipo w/o/w poseen la capacidad de extraer, separar, transportar y concentrar, selectiva o colectivamente, iones presentes en soluciones acuosas en concentraciones bajas, a una alta velocidad, en un número reducido de etapas y empleando volúmenes muy pequeños de solvente. El manejo adecuado de

las variables de operación permite el logro de sus capacidades en diferentes grados, haciendo que sean ideales para alcanzar objetivos hidrometalúrgicos.

En un proceso de extracción de metales mediante membranas líquidas emulsificadas se producen reacciones típicas de extracción por solventes en un sistema de doble emulsión. Para que este proceso sea eficiente se requiere de la comprensión cabal de los fenómenos relacionados con el comportamiento interfacial en función de las especies activas: el tensoactivo SPAN 80 y el extractante CYANEX 272. Por este motivo, se estudió la tensión interfacial alcanzada cuando se varían las concentraciones de ambas especies.

La aplicación de la metodología de emulsiones dobles requiere la obtención de un nivel apropiado de estabilidad desde el punto de vista de su coalescencia, hinchamiento y la fuga de fase acuosa interna. La falta de estabilidad de los glóbulos de la emulsión primaria hace disminuir la eficiencia de extracción y, en el caso contrario, una emulsión muy estable dificulta el proceso de desemulsificación, disminuyendo el rendimiento del metal recuperado.

Con el fin de obtener el comportamiento de estabilidad de las MLE, se estudió la permanencia de la emulsión primaria en el tiempo en función de la variación de las concentraciones de agentes tensoactivo y extractante en la fase membrana, manteniendo constantes la fase acuosa interna, altamente ácida, y la fase acuosa de alimentación que contiene a los iones metálicos de interés. Además, se consideró un diseño experimental que permitiera dar cuenta de las condiciones óptimas de estabilidad y obtener la formulación óptima para MLE apropiada.

#### **4.3.1. Comportamiento de la actividad interfacial del SPAN 80 y el CYANEX 272**

Se estudió el efecto sobre la tensión interfacial en función de la variación de las concentraciones de tensoactivo SPAN 80 entre 0,001-0,0099% p/v y del extractante CYANEX 272 en el rango de 0,1 mM-1 M, contenidos en la fase orgánica. Como fase acuosa se utilizó agua destilada a pH 4 con *buffer* de ácido 3-cloropropiónico 0,2 M. Dicho estudio se llevó a cabo considerando fases orgánicas individuales de SPAN80 y CYANEX 272 y otra con una mezcla de ambos componentes, siempre usando kerosene como solvente. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 10 y 11.

**Tabla 10.** Tensión interfacial de los sistemas agua pH 4/CYANEX 272 y SPAN 80

CYANEX 272 [M]	$\gamma$ (mN/m)	SPAN 80 % (p/v)	$\gamma$ (mN/m)
0,0001	31,2	0,0010	23,7
0,001	28,8	0,0020	20,4
0,01	26,0	0,0030	16,5
0,1	23,3	0,0040	14,5
1	18,9	0,0057	13,2
---	---	0,0099	9,0

En la Tabla 10 se observa que ambos reactivos presentan una marcada actividad interfacial, aunque en términos comparativos la del SPAN 80 es mucho mayor que el CYANEX 272, dado que 0,0099 % p/v equivale a 0,00023 M de SPAN 80 con una tensión interfacial de 9,0 mN/m, mientras que en ese mismo rango de concentraciones de CYANEX 272 dicha tensión se encuentra alrededor de 30 mN/m.

Los agentes tensoactivos disminuyen la tensión interfacial debido a que se adsorben en la interfase disminuyendo las interacciones repulsivas entre estas fases. Estos agentes, por su estructura anfipática, poseen una parte hidrofóbica que interactúa con las moléculas de la fase orgánica y una cabeza polar que lo hace con las moléculas de agua, razón por la cual llevar una molécula desde cualquier fase a la interfase requiere menos energía.

Por su naturaleza, estos compuestos activos presentan tendencia a ubicarse en la interfase generando un exceso superficial ( $\Gamma$ ) y ocupando un área interfacial. Mediante la utilización del modelo de Gibbs ( $d\gamma = -RT\Gamma_2 d \ln C_2$ ) es posible relacionar la tensión interfacial con la concentración del agente activo en solución y su exceso superficial. El valor recíproco de este exceso corresponde al área molar ( $\text{\AA}^2/\text{mol}$ ) que ocupa este agente en la interfase y a partir de este valor se puede obtener el área interfacial ocupada por molécula.

Mediante tratamiento de los datos obtenidos en la Tabla 10 según la ecuación de Gibbs es posible asignar valores de 63 y 314  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$  para el tensoactivo SPAN 80 y extractante CYANEX 272, respectivamente. Esto pone en evidencia que el agente tensoactivo SPAN 80 es el que posee la mayor actividad interfacial debido a una menor superficie molecular lo que se traduce en un mayor exceso superficial.

Por otro lado, se estudió el efecto sobre la actividad interfacial cuando ambas especies compiten por un espacio en la interfase. Para ello se mantuvo constante la concentración de SPAN 80 en 0,02 % p/v y se varió la concentración del CYANEX 272 entre 10 y 40 mM. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Tensión Interfacial Agua (pH4)-Kerosene

SPAN 80	CYANEX 272 (mM)	$\gamma$ (mN/m)
0,02% p/v	10	5,25
	15	6,70
	20	8,10
	25	9,05
	30	9,75
	35	10,3
	40	10,3

Los resultados presentados en la Tabla 10 permitieron determinar que el tensoactivo SPAN 80 poseía una actividad interfacial mucho mayor que el extractante CYANEX 272. Desde este punto de vista, si se mantiene fija la concentración de SPAN 80 y se incrementa la concentración del extractante, se produciría una tensión interfacial mayor. Este comportamiento esperado, debido a la competencia entre ambas moléculas por un sitio en la interfase, fue obtenido cuando ambos agentes se encontraban mezclados en la fase orgánica, tal como se observa en la Tabla 11.

#### **4.3.2. Efecto de la concentración del Span 80, CYANEX 272 y HCl**

Basados en la experiencia, producto de otros trabajos realizados con anterioridad, se conocen las principales variables que influyen de diversas formas en un proceso de extracción de metales mediante emulsiones dobles del tipo w/o/w. Sin embargo, debe evaluarse para cada caso específico la magnitud de dicha influencia. En estos experimentos iniciales se deseó identificar el grado de significancia que tienen aquellas variables sobre la estabilidad de la membrana líquida emulsificada (MLE). Las variables consideradas fueron: las concentraciones del tensoactivo SPAN 80 y del extractante CYANEX 272 en la fase membrana y del HCl en la fase acuosa de retroextracción.

Además, en esta serie de experimentos se utilizó el ión metálico praseodimio como elemento lantánido modelo a ser transportado, debido al alto grado de extracción que presentó con el extractante CYANEX 272 en los experimentos de extracción por solventes convencional.

En este estudio del comportamiento de estabilidad, se consideró una doble emulsión de volúmenes fijos, constituida por: 25 mL de fase acuosa interna, 50 mL de fase orgánica y 250 mL de fase acuosa externa de alimentación. En este sistema se mantuvieron fijas la

concentración de HCl en la fase acuosa interna, la velocidad y tiempo de agitación de la emulsión primaria, mientras que se variaron las concentraciones de agente tensoactivo SPAN 80 y de *carrier* CYANEX 272. Estas condiciones fijas y variables se presentan en las tablas 12 y 13, respectivamente.

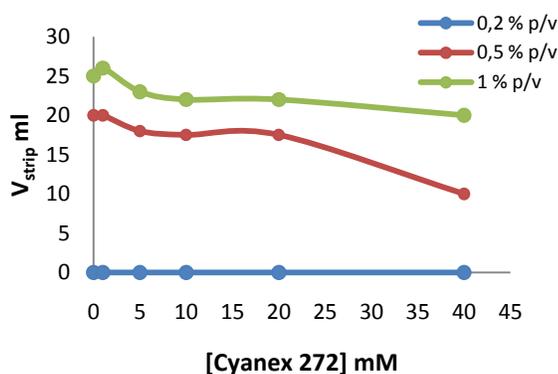
**Tabla 12.** Factores fijos

Concentración de HCl en la fase acuosa interna	1 M
Velocidad de agitación emulsión 1 <sup>ra</sup>	5.000 rpm
Tiempo de agitación emulsión 1 <sup>ra</sup>	4 min
Buffer ácido 3-cloropropiónico	0,2 M
Praseodimio	1 mM
Velocidad de agitación emulsión 2 <sup>ra</sup>	115 rpm
Tiempo de agitación emulsión 2 <sup>ra</sup>	15 min

**Tabla 13.** Factores variables

% p/v SPAN 80	0,2 - 0,5 - 1,0
Concentración CYANEX 272 mM	0 - 1 - 5 - 10 -20 - 40

Como parámetros de medida de la estabilidad de la doble emulsión, se utilizó la diferencia de volúmenes inicial ( $V_i$ ) y final ( $V_f$ ) de la fase acuosa interna de retroextracción  $\Delta V_s = (V_f - V_i)$  y el comportamiento del pH de la fase acuosa externa al inicio y término del contacto con la emulsión primaria. En la Figura 22 se observan los volúmenes de la fase acuosa interna recuperados después de la ruptura de la emulsión primaria en función de la concentración del *carrier* CYANEX 272.

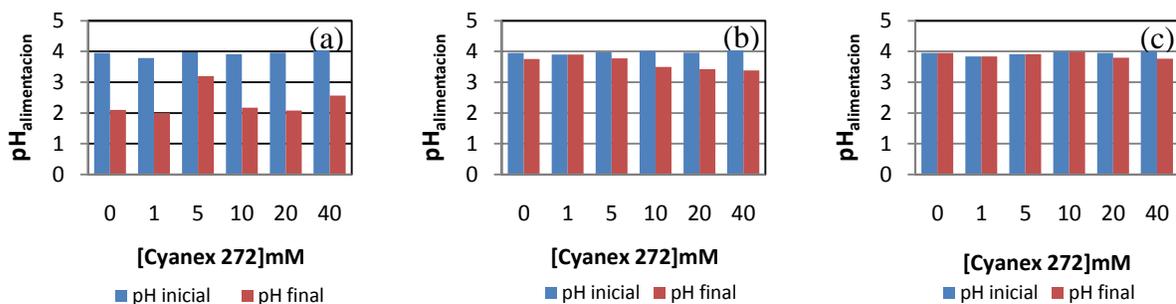


**Figura 22.** Volumen recuperado de fase acuosa interna ( $V_{strip}$ ) en función de la [CYANEX 272] para tres niveles de % p/v SPAN 80.

En la Figura 22 se observa que la concentración de SPAN 80 es un factor que cumple un rol fundamental en el mecanismo de fuga de la fase interna y por lo tanto en la estabilidad de la emulsión doble. Este efecto se debe a que el incremento en la concentración de SPAN 80 disminuye la tensión interfacial, tal como se vio en la sección 4.3.1, lo que favorece la formación de la emulsión. Además debe considerarse que, la adsorción del tensoactivo en la interfase de la gota de agua con sus colas apolares hacia el solvente generan una película densa alrededor del glóbulo que impide la desestabilización del sistema y su coalescencia.

También, en la Figura 22 se observa, comparado con el SPAN 80, una menor influencia de la concentración de CYANEX 272 en el grado de pérdida de fase acuosa interna, lo que puede interpretarse mediante el comportamiento observado en la tensión interfacial. Es decir, cuando se aumentó la concentración del transportador en presencia del tensoactivo SPAN80 la tensión interfacial también aumentó, lo que se traduce en la formación de glóbulos de mayor tamaño y, por ende, en un sistema menos estable.

La variación del pH de la fase acuosa externa se consideró como un segundo parámetro de respuesta para evaluar la estabilidad de la doble emulsión. Los gráficos de la Figura 23 representan el cambio de pH que experimenta la fase acuosa externa luego de su contacto con la emulsión primaria. Los valores de la barra azul indican el pH al inicio (alimentación) y los de la barra roja al término (refino).



**Figura 23.** pH inicial y final de la fase acuosa externa. a) 0,2 % p/v SPAN 80; b) 0,5 % p/v SPAN 80; c) 1% p/v SPAN 80

Como se puede observar en la Figura 23 (a), una concentración 0,2% p/v de SPAN 80 no es suficiente para estabilizar la doble emulsión w/o/w, pues se evidencia un brusco descenso en el pH de la fase acuosa externa, provocado por la fuga de una cantidad importante de fase acuosa interna, concentrada en HCl. Si bien en la Figura 23 (b) se observa una disminución menor del pH, se determinó que la cantidad de SPAN 80 de 0,5% p/v aún es insuficiente, teniendo en consideración que se obtuvieron pérdidas de volumen interno cercanas a 5 mL

(Figura 22). Por el contrario, cuando la concentración de tensoactivo es de 1% p/v se obtuvo una emulsión de estabilidad adecuada, con variaciones poco significativas en los volúmenes y pH de las fases, tal como se observa en la Figura 23 (c).

Otro de los problemas que experimentan las MLE es el hinchamiento debido a la transferencia de agua desde la fase acuosa externa hacia la fase membrana. Como resultado se produce la dilución del soluto de interés que se quiere concentrar y su contaminación cuando existen otros iones que no lo son, una vez rota la emulsión primaria cargada.

Es posible que la diferencia de potenciales químicos entre las fases acuosas sea una causa responsable de este hinchamiento. Por esta razón, se consideró necesario estudiar el efecto del grado de acidez incluido en la fase acuosa interna en este hinchamiento y consecuente inestabilidad de la doble emulsión. La Tabla 14 resume el efecto de la concentración del ácido clorhídrico en la estabilidad de la MLE y en la eficiencia de extracción y transporte del ion praseodimio.

**Tabla 14.** Efecto de la acidez de la fase *stripping* en la estabilidad de la MLE

[HCl] M	%E	%T	pH final	$\Delta V_s$ (ml)
1	89,96	22,01	3,95	0
2	89,36	12,61	3,76	-3

\*[CYANEX 272]=10mM; 1%p/v span 80; [Pr<sup>+3</sup>]=1mM ;[buffer pH 4 ]= 0,2M

La Tabla 14 revela una pérdida parcial de aproximadamente 3 mL de fase acuosa interna, disminuyendo los rendimientos de extracción y transferencia de praseodimio, cuando se utiliza 2 M de HCl en la fase acuosa interna. Es importante destacar que la fase acuosa interna posee una fuerza iónica muy superior a la externa debido a su elevada acidez, lo que ocasiona un efecto de presión osmótica entre ambas fases acuosas. Esto podría producir en primera instancia el hinchamiento de la emulsión primaria. Antecedentes bibliográficos indican que tal hinchamiento puede causar la ruptura de la emulsión primaria, como consecuencia del aumento de la cantidad de agua contenida en la fase orgánica<sup>53</sup>. Posteriormente se ocasiona un cierto grado de colapso y fuga parcial de la fase acuosa interna, disminuyendo el rendimiento del proceso.

#### 4.3.2.1. Optimización de la estabilidad mediante diseño experimental de Compuesto Central

La estabilidad de la MLE depende de múltiples factores, tales como, la concentración del surfactante, del extractante, la concentración inicial del soluto en la fase externa, el pH de las fases acuosas externa e interna, la velocidad y tipo de agitación para formar la emulsión primaria, el tiempo y velocidad de contacto, la temperatura, la razón de volúmenes membrana/fase acuosa interna y  $E^{l_{ria}}$ / fase externa<sup>52</sup>, entre otros factores. Para que la técnica sea viable, es necesario encontrar las condiciones de estabilidad apropiadas que minimicen la pérdida de la fase interna y el hinchamiento debido a la presión osmótica o por arrastre mecánico.

Para llevar a cabo esta optimización se utilizó un diseño experimental de Compuesto Central, el cual contempla  $2^k+2k+C$  experimentos, donde k es el número de factores a optimizar y C el número de centros, manteniendo constantes las demás condiciones de trabajo. En este caso se incluyeron tres factores: las concentraciones de SPAN 80 y de CYANEX 272 en la fase membrana y del HCl en la fase interna de retroextracción.

Para la construcción de la matriz de experimentos se deben seleccionar los límites inferiores y superiores de cada factor, según el intervalo que se desea abarcar para cada uno. Estos factores se codifican en cinco niveles con valores de  $-\alpha, -1, 0, 1, \alpha$ . En un diseño de optimización rotatable el valor  $\alpha$  corresponde a  $\sqrt[4]{2^n}$  donde “n” es el número de factores en el diseño. En la Tabla 15 se presentan los valores considerados para la codificación de los factores.

**Tabla 15.** Representación real de los valores codificados

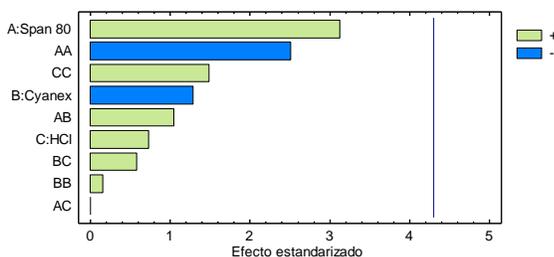
<b>Factor</b>	<b><math>-\alpha(1,68)</math></b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b><math>\alpha(1,68)</math></b>
SPAN 80 (% p/v)	1	1,41	2,0	2,59	3
CYANEX 272 (mM)	5	12,09	22,5	32,91	40
HCl (M)	1	1,61	2,5	3,39	4

Este diseño experimental consideró 14 experimentos más dos experimentos centrales utilizados para evaluar el error experimental. Cada experiencia se realizó en duplicado, obteniendo así un total de 32 experimentos. Además, se mantuvieron fijos los mismos factores indicados en la Tabla 12, a excepción de la concentración del ion praseodimio en la

alimentación que, en este caso, fue de 0,5 mM. La matriz de experimentos se detalla en Anexo 1.

Las variables de respuesta consideradas para la optimización fueron el  $\Delta\text{pH}$  de la fase acuosa externa ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ),  $\Delta V_s$  la diferencia de volumen de la fase acuosa interna, las eficiencias de extracción y transferencia del ion praseodimio. El efecto de los tres factores experimentales, % p/v SPAN80, [CYANEX272] y [HCl], sobre estas tres variables que miden la estabilidad de la doble emulsión, se obtuvo del análisis de los resultados del experimento mediante el programa Statgraphics Centurión XV.

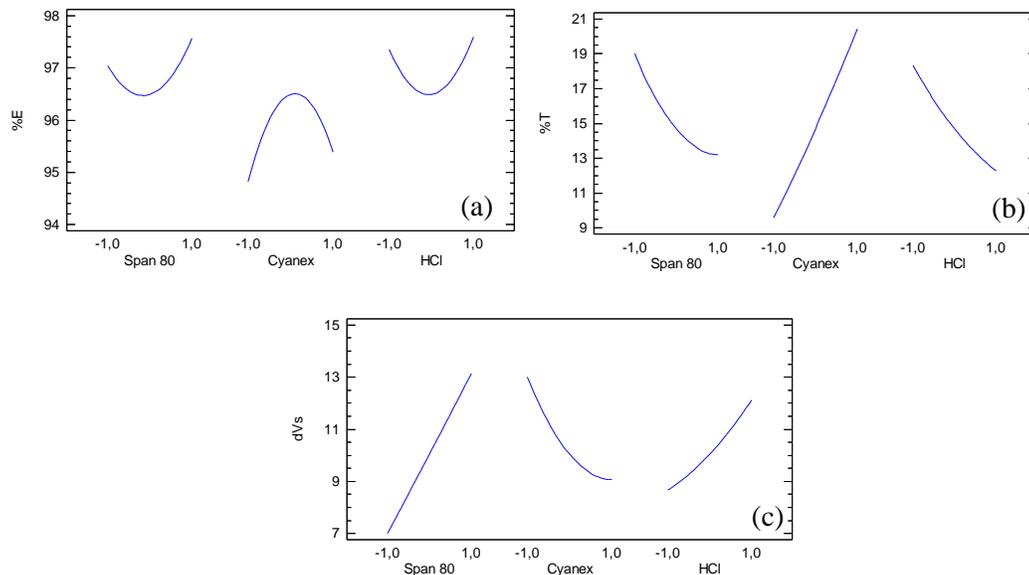
La evaluación de la significancia estadística de los efectos se representan en cartas Pareto estandarizadas, correspondientes a los coeficientes respectivos del modelo dividido por su error estándar. En la Figura 24 se presenta la carta Pareto obtenida para evaluar la significancia de los factores sobre el cambio de pH de la fase acuosa externa, mientras que para las otras variables de respuesta se presentan en el Anexo 2.



**Figura 24.** Carta Pareto estandarizada para el cambio del pH de la fase acuosa externa

A través del análisis de la significancia estadística de los efectos, fue posible determinar que las concentraciones de SPAN 80 y de CYANEX 272 en la fase membrana y de HCl en la fase acuosa interna tienen un efecto significativo sobre todas las variables de respuesta, con un 95 % de confianza, excepto sobre el cambio de pH de la fase acuosa externa.

Las variables de respuesta porcentajes de extracción (%E) y transferencia del ion praseodimio (%T) y cambio de volumen ( $\Delta V_s$ ) de la fase acuosa interna con respecto a los tres factores en estudio, se presentan en la Figura 25.



**Figura 25.** Magnitud de la variable de respuesta: a) %E, b) %T, c) dVs con respecto a los tres factores;

La estabilidad de la doble emulsión está representada por el cambio de volumen de la fase acuosa interna recuperada ( $\Delta V_s$ ). En el rango de concentraciones estudiadas, esta variación siempre fue mayor que cero, por lo que se asoció este parámetro al grado de hinchamiento de la emulsión primaria. Este aumento de volumen de la fase acuosa interna se incrementó a medida que la concentración de tensoactivo ascendió de 1 a 3% p/v, dado que se produce una disminución de la tensión interfacial del sistema. Este mismo comportamiento se observó cuando se aumentó la concentración de HCl en la fase acuosa interna, pero esta vez debido a un aumento de la presión osmótica. El efecto observado en  $\Delta V_s$  cuando se aumentó de la concentración del extractante, es inverso a los dos anteriores debido al incremento en la tensión interfacial, tal como se determinó en la Tabla 11 de la sección 4.3.1.

La eficiencia de la transferencia del ion praseodimio a través de la MLE está ligada directamente con la estabilidad de la doble emulsión, observándose que, al aumentar la concentración de SPAN 80 y la acidez de la fase acuosa interna, se produce un incremento en el hinchamiento de la emulsión primaria. En este caso, parte de la fase acuosa externa pasa a la fase membrana y/o directamente a la fase acuosa interna, por arrastre o por osmosis, lo que causaría una eventual contaminación por parte de especies no deseadas contenidas en la fase acuosa externa.

#### 4.3.2.1.1. Optimización de las variables de respuesta ( %E, %T, dVs)

Un reprocesamiento de los resultados de la sección 4.3.2.1 mediante el mismo programa computacional para que maximice %E y %T y minimice dVs permite obtener una membrana líquida de estabilidad adecuada y las condiciones óptimas para extracción y transferencia de iones metálicos.

El proceso de optimización se logra mediante la maximización de una función de “deseabilidad” la cual se configura indicando los objetivos que se buscan alcanzar. Esta función deseabilidad se encuentra evaluada en cada punto del diseño en el Anexo 3.

Los resultados obtenidos indicaron que se alcanzó la deseabilidad máxima en aquellos puntos de la matriz que correspondieron al experimento 3 y su duplicado experimento 19, que a su vez tenían los factores codificados -1, 1, -1 que corresponde a los valores reales de concentraciones: 1,4% p/v de SPAN 80, 32,9 mM de CYANEX 272 y 1,6 M de HCl, respectivamente.

Si bien se alcanzó la deseabilidad máxima en el punto correspondiente al experimento N°3, el programa, mediante un modelo matemático que estima superficies de respuestas (adjuntadas en el Anexo 4), proyecta un punto óptimo real. La Tabla 16 muestra los niveles codificados y reales estimados para los tres factores estudiados con los cuales se logró el óptimo del conjunto de respuestas: 99,03%, 32,53% y 0,079 mL para %E, %T y  $\Delta V_s$ , respectivamente.

**Tabla 16.** Estimación de valores óptimos de los factores experimentales

Factor	Óptimo valor codificado	Óptimo Valor real
SPAN 80	-1,68179	1 % p/v
Cyanex 272	0,559041	28,3 mM
HCl	-1,68179	1 M

Si bien el diseño experimental es una herramienta poderosa, que permite realizar un análisis experimental exhaustivo de las múltiples variables comprometidas, los valores óptimos obtenidos deben ser corroborados experimentalmente. Para esto se estudió la estabilidad y la extracción con 4 niveles de concentraciones para el tensoactivo SPAN 80 (1; 1,1; 1,2; 1,3% p/v) y con 3 niveles de concentraciones para transportador CYANEX 272 (25-30-35 mM), manteniendo constante la concentración de HCl en la fase acuosa interna en 1M. No obstante, los resultados indicaron que la emulsión primaria incrementó su volumen en todo

el intervalo de concentraciones considerado, lo cual cabe dentro del error de predicción, porque el modelo de diseño experimental explica sólo en un 78% la variabilidad de las respuestas.

Tomando como base los resultados anteriores, se realizó otro conjunto de experimentos adicionales que permitió concluir que se obtiene una emulsión estable cuando se utilizan concentraciones de SPAN 80 de 0,8% p/v, de CYANEX 272 de 25 mM y 0,5 mM del elemento TR.

#### 4.3.3. Estabilidad de la doble emulsión en función de la concentración inicial ETR

En el ítem anterior, 4.3.2.1.1, se encontraron las condiciones óptimas para preparar emulsiones dobles con estabilidad apropiada en función de las concentraciones de tensoactivo SPAN 80 y *carrier* CYANEX 272 en la fase membrana y HCl en la fase acuosa interna, manteniendo constante la concentración del elemento praseodimio en 0,5 mM.

Sin embargo, es necesario comprender la real magnitud del efecto de la variación de las concentraciones de los cuatro elementos TR estudiados. Se consideraron concentraciones totales en un rango de 1 a 12 mM, donde cada uno de los elementos aporta en un cuarto de la concentración total. Los experimentos preliminares indicaron que la emulsión sufría ciertos grados de ruptura cuando la concentración total de ETR era mayor que 0,5 mM, un rango de 4% hasta 20% de pérdida en relación a la emulsión primaria inicial. Este hecho obligó a incrementar la concentración del agente tensoactivo para lograr una emulsión estable, sin pérdida ni aumento del volumen de la emulsión primaria. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Concentración de SPAN 80 necesaria para recuperar el volumen inicial de  $E^{1ria}$

TR totales mM	SPAN 80 % p/v
0,5	0,8
1,0	1,0
2,0	1,2
4,0	2,0
8,0	2,0
12,0	2,0

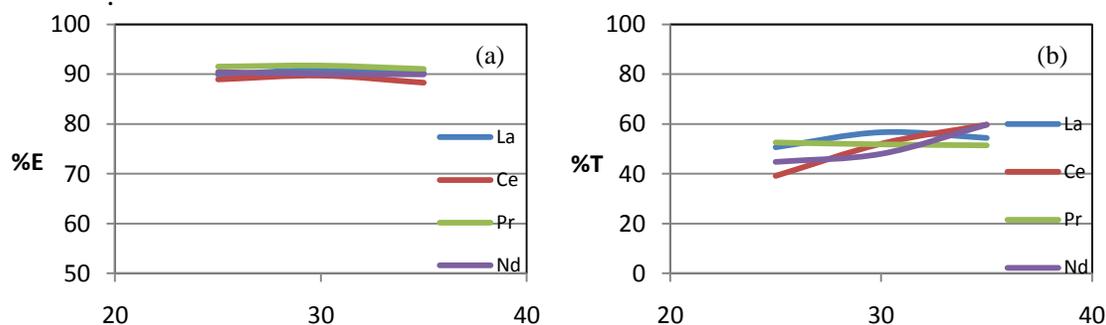
En esta tabla 17 se observa que a medida que la concentración total de ETR aumenta es necesario incrementar la cantidad de tensoactivo SPAN 80 para obtener la emulsión de estabilidad deseada. Sin embargo, a partir del valor 4,0 mM de concentración total de ETR, la cantidad necesaria de SPAN 80 fue constante. El uso de un exceso de tensoactivo provocaba el hinchamiento no deseado de la emulsión primaria.

#### 4.4. Transferencia de los iones ETR a través de membranas líquidas emulsificadas.

Una vez logradas las condiciones de estabilidad adecuadas de la emulsión primaria, en los rangos de concentraciones de trabajo deseados, se procedió a efectuar el estudio termodinámico y cinético de extracción de los cuatro elementos ETR.

##### 4.4.1. Equilibrio de extracción y transferencia de los iones ETR

En este estudio se buscó lograr la extracción práctica de cada uno de los iones tierras raras de forma individual por medio de membranas líquidas emulsificadas, en las condiciones de trabajo indicadas en la sección 4.3.2.1.1. En todos los casos se prepararon 75 mL emulsión primaria y se contactaron con 250 mL de fase acuosa de alimentación. Los resultados obtenidos para la extracción (%E) y transferencia (%T) se presentan en la Figura 26.



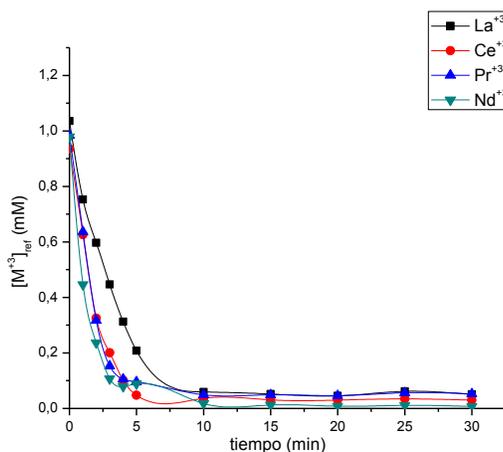
**Figura 26.** Porcentaje de los elementos extraídos (a) y transportado por la membrana(b).  
 $[M^{+3}]_i = 0,5 \text{ mM}$

En la Figura 26 se observa que se logran porcentajes de extracción (%E) en el orden de un 90% para los cuatro elementos estudiados, mientras que los porcentajes de transferencia se encuentran en el rango de 40-60%. En ambos casos no se observa una tendencia clara que

permita discriminar cuál o cuáles de ellos se extraen o se transfieren con mayor eficiencia, de tal manera que permita proyectar alguna estrategia o ruta de separación.

#### 4.4.2. Cinética de extracción de los iones ETR con MLE.

Con el objeto de estudiar el comportamiento cinético de extracción de cada uno de los elementos lantánidos con las membranas líquidas emulsionadas, se realizaron experimentos donde la fase acuosa de alimentación estuvo constituida por soluciones de 1 mM de cada ión  $M^{+3}$  a pH 4. En estos experimentos la fase membrana estuvo formada por 25 mM del extractante CYANEX 272 (*carrier*) y 1% p/v de SPAN 80 disueltos en kerosene, mientras que la fase acuosa interna por una solución de HCl 1M. Se tomaron muestras de la fase acuosa externa cada 1 min durante los primeros 5 min y luego cada 5 min hasta completar 30 min de extracción. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 27.

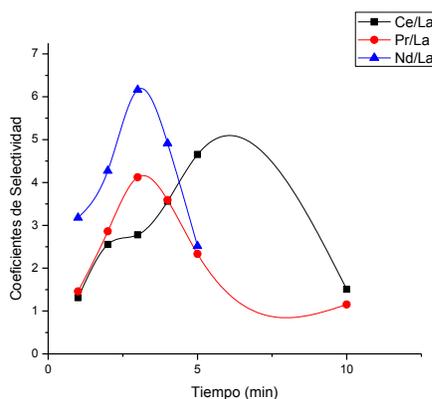


**Figura 27** Evolución de la Concentración de cada ETR en la fase acuosa externa

En la Figura 27 se observa un rápido decaimiento de la concentración de cada uno de los elementos lantánidos, obteniéndose cerca del 90% de extracción alrededor de los primeros 5 minutos, mientras que el máximo de extracción se alcanza a los 10 minutos de contacto. No obstante, también se observa que el ión lantano es extraído a una velocidad menor que los otros tres elementos. Estos experimentos ponen en evidencia la eficacia de extracción de las membranas líquidas emulsificadas, lo cual puede deberse a la gran área interfacial de extracción, dado que la transferencia de masa depende directamente del área de extracción.

Basándose en estos resultados, en caso de necesitar una etapa previa de extracción (antes de abordar la separación) de los cuatro metales simultáneamente, se puede estimar experimentos de 10 minutos de duración.

Un análisis más acabado de estos resultados, considerando que el lantano fue el elemento extraído a una velocidad menor, es posible obtener los coeficientes de selectividad que dan cuenta del comportamiento de separación de cada uno de los elementos con respecto al lantano en el tiempo. Estos factores fueron calculados con la Ecuación 4 y se presentan en la Figura 28.



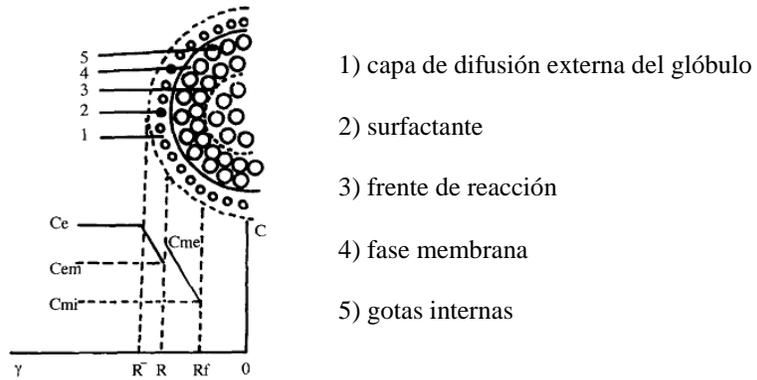
**Figura 28.** Coeficientes de selectividad de los tres iones con respecto al lantano

En la Figura 28 se observa que los máximos valores de factores separación, tanto para neodimio como para praseodimio con respecto al lantano,  $S_{Nd/La}$  y  $S_{Pr/La}$ , respectivamente, se alcanzan a los tres minutos de iniciada la extracción, mientras que el máximo valor para el cerio en relación a lantano se logra entre los 5 y 7 minutos.

#### 4.4.2.1 Modelo simplificado para la cinética de extracción de iones tierras raras usando MLE

Con el objeto de comprender en mayor medida el fenómeno de extracción de los iones lantánidos con membranas líquidas emulsificadas, se aplicaron diferentes modelos cinéticos, tanto de primero, segundo y tercer orden como otros de mayor complejidad. Sin embargo, el modelo utilizado por Liu y Zhang<sup>51</sup> presentó la mejor comprensión del proceso y ajuste de los datos experimentales. Este modelo describe el sistema membrana líquida emulsificada,

generado por una doble emulsión, de acuerdo a la Figura 29, 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 29.** Modelo de extracción de iones metálicos con emulsiones W/O/W

La Ecuación 16 describe la variación de la concentración de los iones  $M^{+3}$  en el 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.

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{D\alpha\Phi R_f C_e}{R^*[R-R_f(1-D\alpha/K_0R)]} + \Psi V_e(C_{e0} - C_e) \quad (16)$$

La descripción completa del modelo, así como de cada término, se presenta en el Anexo 5.

Esta ecuación 16 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 esta parte del estudio, con lo que la ecuación 16 adopta la forma de la Ecuación 17.

$$\frac{dC_e}{dt} = \Phi K_0 C_e \quad (17)$$

La resolución analítica de la Ecuación 17 se representa por la Ecuación 18, cuya forma general posee la forma de una ecuación cinética de primer orden.

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_{e0}}\right) = -\Phi K_0 t \quad (18)$$

La aplicación de los resultados experimentales al modelo, que se detalla en el Anexo 6, permite determinar la constante de ruptura de la emulsión ( $\Phi$ ) y el coeficiente de transferencia de masa de la capa estanca externa de los glóbulos ( $K_0$ ). Estos valores se indican en la Tabla 18. Donde R es el radio del glóbulo.

**Tabla 18.** Resultados de la aplicación del modelo cinético de extracción

Ion Ln <sup>+3</sup>	R(m)	$\Phi(m^{-1})$	$K_0 \cdot 10^{-7} ms^{-1}$
<b>Lantano</b>	6,23E-05	14454,64	3,34
<b>Cerio</b>	6,23E-05	14454,64	6,86
<b>praseodimio</b>	6,23E-05	14454,64	6,79
<b>Neodimio</b>	6,23E-05	14454,64	7,45

La constante de ruptura de la emulsión ( $\Phi$ ) no representa realmente una ruptura propiamente tal sino más bien una razón de volúmenes entre la emulsión primaria y la fase acuosa externa, multiplicada por el inverso del radio del glóbulo. Por lo tanto, como el modelo está basado en una doble emulsión estable, esta constante, sólo representa un factor de proporcionalidad.

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 18 indican que el lantano presenta una resistencia un poco más del doble que los demás iones lantánidos. Este hecho da cuenta de la factibilidad de su separación.

#### **4.4.3. Comportamiento de la extracción y transferencia simultánea de iones TR.**

Todos los experimentos anteriores consideraron el estudio de equilibrio y cinética de extracción y transferencia con los iones lantánidos, siempre en soluciones individuales. Sin embargo, con el objeto de verificar el comportamiento de extracción cuando se encuentran mezclados en fase acuosa se aplicó un diseño experimental de *screening* utilizado para un estudio preliminar donde se estiman qué factores son significativos en el proceso de transferencia de los iones a través de la MLE. Además, posteriormente, se utilizó un diseño experimental de tipo compuesto central que permite determinar la optimización de la transferencia de los iones y como consecuencia de ello el grado de separación alcanzado.

##### **4.4.3.1. Diseño experimental Plackett-Burman (*screening*)**

El diseño experimental exploratorio utilizado fue el de Plackett-Burman correspondiente a uno fraccionado de resolución 3. Mediante este diseño es posible obtener información que da cuenta de la influencia del tiempo y de las concentraciones de cada uno de los iones metálicos lantánidos en su grado de extracción y transferencia. En este modelo se consideraron 5 factores reales: el tiempo de contacto y las concentraciones de los cuatro elementos. La aplicación de este modelo en estas condiciones requirió de dos factores adicionales ( $d_1, d_2$ ), denominados factores fantasma, que permiten completar la matriz de experimentos y que no poseen un sentido físico, pero que se requieren para obtener el límite de confianza en las condiciones que se aplica el modelo.

La ventaja de utilizar este diseño es que se puede obtener la información deseada con una cantidad reducida de experimentos (ocho en duplicado), en comparación con otros diseños de mayor resolución. Este diseño requiere de 2 niveles codificados para cada uno de los factores a estudiar. Sin embargo, se le agregaron los valores centrales para evaluar el error experimental del modelo utilizado. Los valores reales de los factores considerados, de acuerdo

a su nivel de codificación y con los cuales se construye la matriz de experimentos, se presentan en la Tabla 19.

**Tabla 19.** Valores reales de los factores de acuerdo a su nivel de codificación

Factores	-1	0	1
t (min)	2,0	8,5	15
[La] mM	0,5	1,0	1,5
[Ce] mM	0,5	1,0	1,5
[Pr] mM	0,5	1,0	1,5
[Nd] mM	0,5	1,0	1,5
d1	-1,0	0,0	1,0
d2	-1,0	0,0	1,0

La matriz completa de experimentos junto con los análisis realizados en Statgraphics se encuentran adjuntos en la sección Anexo 7.

Un análisis de los resultados obtenidos para este diseño experimental indicó que el tiempo tuvo un efecto positivo significativo, sobre los porcentajes de extracción y transferencia obtenidos para los elementos lantánidos, mientras que la variable concentración de los iones no tuvo efecto en la mayoría de los casos. Por este motivo, los resultados de %E y %T se presentan en orden de tiempo codificado creciente en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Resultados de extracción y transferencia de los lantánidos con doble emulsión

Tiempo	muestra	La		Ce		Pr		Nd	
		%E	%T	%E	%T	%E	%T	%E	%T
-1	2	27,97	6,61	51,54	18,54	58,00	23,40	56,92	33,85
-1	3	26,32	6,84	52,27	16,06	58,28	20,53	56,35	24,97
-1	5	24,37	5,29	46,51	14,42	53,06	17,96	52,02	20,34
-1	8	28,95	7,37	53,49	16,05	59,18	19,59	59,09	25,29
-1	10	29,66	6,53	54,62	18,23	61,33	23,33	60,00	20,68
-1	11	26,46	6,98	53,12	15,92	59,02	20,40	56,43	22,80
-1	13	27,73	5,04	51,16	14,19	55,10	17,76	55,05	21,82
-1	16	36,84	9,21	65,12	19,77	69,39	23,67	69,70	23,05
0	17	56,96	14,64	84,51	30,04	88,51	35,20	88,20	49,90
0	18	55,64	16,75	85,61	30,50	87,53	35,11	87,43	36,32
1	1	86,44	37,71	99,85	49,92	97,14	57,14	97,19	37,45
1	4	82,34	25,37	96,52	37,00	97,10	38,76	96,87	42,90
1	6	98,18	31,65	99,17	34,28	99,04	39,76	99,06	31,45
1	7	92,87	23,06	98,50	34,24	98,74	35,94	98,57	42,64
1	9	72,88	33,73	90,98	44,14	91,43	51,02	90,95	36,59
1	12	89,27	29,87	98,26	39,42	98,65	40,66	98,61	34,09
1	14	98,80	31,73	99,25	36,28	99,09	42,24	99,08	41,97
1	15	89,08	22,35	98,40	35,00	98,81	36,42	98,66	42,46
1	19	81,26	22,79	95,92	39,20	97,11	43,85	96,81	46,45
1	20	76,38	26,13	93,54	42,18	94,35	46,86	94,11	49,72

En la Tabla 20 se observa, en general, que mientras mayor es el tiempo de proceso se logran mayores niveles de extracción desde la fase acuosa de alimentación y transferencia hacia la fase acuosa interna. También se observa que todos los elementos se extraen en forma, prácticamente cuantitativa a los tiempos mayores de trabajo, mientras que a tiempos más bajos sólo el lantano se extrae en menor proporción. Basándose en este último hecho se obtienen valores de coeficientes de separación con respecto a lantano de  $S_{Ce/La}=3,0$ ,  $S_{Pr/La}=3,7$  y  $S_{Nd/La}=3,7$ , calculados con la Ecuación 4 en las condiciones de:  $[Ln^{+3}] = 0,5$  mM de cada uno de los iones metálicos en la fase acuosa y 25 mM de *carrier* en la membrana.

Los resultados a tiempos iniciales indicaron que el ion lantano se extrae aproximadamente a la mitad que los otros iones, este hecho es coincidente con el comportamiento esperado de acuerdo a las resistencias de los iones, obtenidas del modelo cinético en la sección 4.4.2.1.

En base a las condiciones de trabajo y los coeficientes de separación obtenidos es posible suponer que el elemento lantano se puede separar eficientemente de los demás. Por tal consideración, el diseño experimental de Compuesto Central incluye sólo a cerio, praseodimio y neodimio.

#### **4.4.3.2. Diseño de Compuesto Central**

El estudio de separación de los iones metálicos Ce, Pr y Nd incluyó el agente complejante EDTA en la fase acuosa de alimentación con el objeto de favorecer la formación de los complejos Ln-EDTA. De este modo se produciría una competencia entre el EDTA y el extractante por los iones metálicos, lo que beneficiaría la separación de estos elementos con las MLE.

Al sistema en estudio, se aplicó un diseño experimental de Compuesto Central que consideró  $2^k+2k+C$  experimentos, donde k es el número de factores a optimizar y C el número de centros. En este caso se incluyeron dos factores y dos centros para permitir la evaluación del error experimental. Los factores considerados fueron, el tiempo de contacto de la emulsión primaria con la fase acuosa de alimentación, por un lado, y la concentración de EDTA, por otro.

La justificación para realizar un diseño de optimización sin haber efectuado un diseño exploratorio se debe a los antecedentes recabados en etapas anteriores de este estudio, particularmente en las secciones 4.2.4.4 y 4.4.2, referidas a la extracción SX y a la cinética de extracción con MLE de los lantanidos, respectivamente.

Para la construcción de la matriz de experimentos se seleccionaron los límites inferiores y superiores de cada factor, según el intervalo que se deseaba considerar para cada uno. Estos factores se codificaron en cinco niveles, con valores de  $-\alpha, -1, 0, 1, \alpha$ . En un diseño de optimización rotatable el valor  $\alpha$  corresponde a  $\sqrt[4]{2^n}$  donde “n” es el número de factores considerados en el diseño. En la Tabla 21 se presentan los valores codificados de los factores.

**Tabla 21.** Valores reales de los factores de acuerdo a su nivel de codificación

Factor	-1,41(- $\alpha$ )	-1	0	1	1,41( $\alpha$ )
Tiempo (min)	2	3,17	6	8,83	10
EDTA(mM)	0,5	0,866	1,75	2,63	3

Tal como se indica en la Tabla 21, los factores considerados se estudiaron en el intervalo de 2 a 10 min para el tiempo y entre 0,5 y 3,0 mM para la concentración de EDTA, en cuanto a las condiciones fijas estas fueron: concentración de cada uno de los iones lantánidos en 1 mM a pH 4, concentración del *carrier* CYANEX 272 en 25 mM en la membrana y una solución de HCl 1 M como fase acuosa interna.

La matriz de experimentos y sus resultados de extracción y transferencia para los tres iones lantánidos se presentan en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Resultados de extracción y transferencia de los lantánidos con doble emulsión

N° Exp.	Matriz de experimentos		Ce		Pr		Nd	
	Tiempo	[EDTA]	%E	%T	%E	%T	%E	%T
1	-1	-1	55,3	20,0	50,3	21,2	40,7	18,7
2	1	-1	77,3	28,7	69,6	28,1	56,6	24,4
3	-1	1	15,7	6,2	6,5	4,5	6,9	2,7
4	1	1	20,5	9,8	15,1	6,7	5,7	4,1
5	- $\alpha$	0	10,2	5,2	9,7	3,4	6,9	2,1
6	$\alpha$	0	19,7	9,8	13,2	4,6	9,8	3,1
7	0	- $\alpha$	78,0	22,5	75,8	24,9	67,4	23,8
8	0	$\alpha$	5,3	2,5	1,2	2,0	3,2	1,1
9	0	0	21,7	6,1	9,0	4,5	10,7	2,6
10	0	0	21,9	5,5	10,4	4,1	10,7	2,3
11	-1	-1	57,7	17,9	52,7	19,1	42,8	16,8
12	1	-1	78,8	25,7	71,3	25,1	58,7	22,1
13	-1	1	13,9	6,2	6,1	4,5	6,9	2,7
14	1	1	21,1	9,6	15,2	6,5	5,7	4,0
15	- $\alpha$	0	7,1	3,7	10,3	2,7	7,7	1,6
16	$\alpha$	0	19,4	9,1	17,8	6,0	11,1	3,6
17	0	- $\alpha$	80,1	20,7	78,2	23,1	70,0	22,1
18	0	$\alpha$	8,1	2,0	1,8	2,3	2,5	1,2
19	0	0	21,7	6,1	9,0	4,5	10,7	2,6
20	0	0	21,9	5,5	10,4	4,1	10,7	2,3

En la Tabla 22 se observa que, tanto el mínimo como el máximo porcentaje de extracción se lograron en el experimento 8 y 17, respectivamente, los cuales coinciden en cuanto a tiempo de contacto (6 min) pero difieren en las concentraciones de EDTA, siendo 3 mM y 0,5 mM en cada experimento.

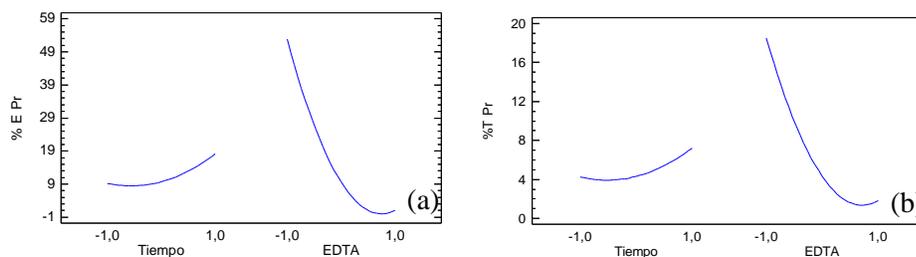
Como es de esperar, los porcentajes de transferencia están limitados por el grado de extracción logrado. Es así que, cuando se producen bajos %E necesariamente también resultan bajos %T.

Por otra parte, se obtuvieron porcentajes de transferencia entre 1 y 29%, sin diferencias significativas entre los tres iones. Por esta razón, el %T se descartó como variable de repuesta. En cambio, el %E tuvo un comportamiento distinto y sí fue considerado como variable de repuesta para evaluar el grado de selectividad del proceso, debido a que alcanzó diferencias de hasta un 10%, e incluso 15%, entre ellos.

Estos resultados también indican que el elemento neodimio se extrae en menor medida que el praseodimio y menor aun que el cerio. Este comportamiento puede ser entendido en base a las constantes de formación de los complejos Ln-EDTA, cuyos valores para cerio, praseodimio y neodimio son:  $3.1 \cdot 10^{18}$ ,  $7,3 \cdot 10^{18}$  y  $12 \cdot 10^{18}$ , respectivamente. Estas constantes de formación indican que el ligante EDTA se une con mayor fuerza al elemento neodimio, en menor medida al praseodimio y menos fuertemente al elemento cerio.

Además, como el neodimio se extrajo en menor medida que los otros iones, se obtuvieron coeficientes de selectividad  $S_{Pr/Nd}$  y  $S_{Ce/Nd}$ , cuyos valores, producto de la optimización del modelo, fueron 1,8 y 2, respectivamente. Estos pueden ser obtenidos con una concentración de EDTA de 0,8mM y un tiempo de contacto 10 min.

Mediante la aplicación de un software estadístico, es posible analizar los resultados de la Tabla 22 para observar la variabilidad de los %E y %T con respecto al tiempo de contacto y a la concentración de EDTA en la fase acuosa externa. La Figura 30 presenta este análisis para el ion praseodimio. Para los demás iones se encuentran en el Anexo 8.



**Figura 30.** Magnitud de las variables de respuesta: a) %E, b) %T, con respecto a los dos factores experimentales.

Esta Figura 30 muestra que la concentración de EDTA tiene un mayor efecto sobre los porcentajes de extracción y transferencia que el tiempo de contacto de la emulsión primaria con la fase de alimentación. En general, a mayor concentración de EDTA, la capacidad de extracción y transferencia disminuye debido a que el aumento del agente quelante en la alimentación disminuye la cantidad de iones TR libres y dispuestos para ser extraídos por el CYANEX 272 y que, posteriormente, los transporta hacia la fase acuosa interna.

En la sección 4.2 se obtuvo que el orden en el grado de extracción fue prácticamente igual para praseodimio y neodimio, en menor medida para cerio y significativamente menor para lantano, mientras que la extracción con MLE observada en la sección 4.4.1 fue cercana al 90% para todos los elementos y, prácticamente, indistinguible a los 15 min. Este comportamiento de extracción con la emulsión se debió a la excesiva concentración de CYANEX 272 en la membrana, lo que impidió una competencia efectiva entre los elementos lantánidos por el *carrier* y provocar así un mayor grado de separación. Sin embargo, un control cinético, tal como el observado en la sección 4.4.2, permitiría pensar en una posible separación efectiva del elemento lantano, el cual se extrae más lentamente que los demás.

En los experimentos de extracción de los iones lantánidos con MLE agregando EDTA a la fase acuosa de alimentación se invierte el orden de extracción, debido a la mayor fuerza ligante sobre el neodimio que el praseodimio y que el cerio, respectivamente, lo que permitiría suponer que el cerio podría separarse de la dupla Nd/Pr. Estos resultados preliminares de separación con MLE requieren de un estudio más acabado para proyectar la separación entre praseodimio y neodimio.

## 5. CONCLUSIONES

### Extracción por Solvente

- La extracción por solvente convencional generó información de utilidad, que permite proyectar un procedimiento de separación de los ETR mediante MLE.
- Se determinó que una mayor eficiencia de extracción de los ETR, se logró con una alimentación tamponada a pH 4.
- Se encontró que, dentro de todos los extractantes organofosforados estudiados, con el CYANEX 272 se logran porcentajes de extracción intermedios y selectivos entre los ETR estudiados.
- En términos generales, mediante extracción por solvente, el ion praseodimio se extrae en mayor medida que, consecutivamente, neodimio, cerio y lantano. Además, coeficientes de selectividad elevados con respecto al lantano, permiten proyectar una posible separación de este ion desde el refinado con altos grados de pureza.
- Se encontró que la retroextracción de los ETR, en las mismas condiciones para los cuatro iones, es cercana al 100% para los iones  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  y  $\text{La}^{+3}$ , mientras que para el ion  $\text{Ce}^{+3}$  no supera el 50%. Este hecho, permite incluir este procedimiento dentro de un proceso para separar cerio con altos grados de pureza.
- Sería posible separar la compleja dupla Nd-Pr en varias etapas de equilibrio, adicionando el complejante EDTA en la alimentación.

### Membrana líquida emulsificada

- Una separación efectiva de los ETR con membranas líquidas emulsificadas, está condicionada a la estabilidad de la doble emulsión.
- La estabilidad de la emulsión doble tuvo una dependencia multifactorial, pero se encontró que la concentración del SPAN 80 fue el efecto más significativo. Esto obliga a establecer una concentración muy específica de tensoactivo para evitar rupturas o hinchamiento de la  $E^{1ria}$ .
- Se determinó que, a tiempos de experimentación superiores a 10 minutos la extracción no es selectiva y es prácticamente cuantitativa para los cuatro iones ETR estudiados.
- Se encontró que a tiempos cercanos entre 2 y 3 min de contacto, de la emulsión primaria con la alimentación, el ion lantano es el menos extraído, presentando una resistencia a la transferencia superior al doble que los demás iones.
- El orden encontrado para la extracción de los ETR ( $\text{Pr} > \text{Nd} > \text{Ce}$ ), tanto con SX como con MLE, se invirtió cuando se le agregó el complejante EDTA a la fase acuosa de alimentación, lo que permite proyectar una separación del ion cerio.
- El uso de una concentración excesiva de CYANEX 272 en la membrana impide una competencia efectiva entre los elementos lantánidos por el *carrier* y el logro de un grado de separación efectiva entre ellos.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

---

- 1 Amedzake P., Brown E., Hömmerich U., Trivedi S. y Zavada J., "Crystal growth and
- 2 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).
- 3 Zhang W.Y., Stoica M., Eckert J., Yu P. y Jiang J.Z., "Preparation of bulk Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B nanocomposite magnets with high rare earth content", *Intermetallics*, 16(3): 341-344, (2008).
- 4 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).
- 5 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).
- 6 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).
- 7 Fujimoto H., Shimada H. y Yoshizawa S., "Mechanical properties of DyBaCuO superconducting bulks", *Physica C: Superconductivity*, 463-465: 374-378, (2007).
- 8 Service R. F., "Nations Move to Head Off Shortages of Rare Earths", *Science*, 327: 1596-1597, (2010).
- 9 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).
- 10 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).
- 11 V.S. Sastri, J.C. Búzli, V. Ramachandro Rao, G.V.S. Rayudu, J.R. Perumareddi., "Modern Apects of Rare Eaths and their Complexes" ,Elsevier B.V.,Paises bajos,1-5, (2003).
- 12 REE Hanbook:[en línea],<<http://www.reehandbook.com/definition.html>>[consulta: 5 de marzo de 2012].
- 13 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).
- 14 Johnson,G.W.,Sineros,T.E., "Analysis of rare-earth elements in ore concentrate samples using direct current plasma spectrometry",-Procccedings of the 15 th Rare Earth Research Conference,NY, 3: 525-529,(1981).

- 
- 15 Zan, Zhang Bao, Lu Kc Yi, King Kuc Chu, Wang Wen Cheng, “Rare Earth industry in China”, *Hydrometallurgy*, 9(2):205-210, (1982).
  - 16 Kirrin Resources INC: About Rare Earth Elements (REE). [en línea], < <http://www.kirrinresources.com/s/AboutREE.asp> >[consulta: 5 de marzo de 2012].
  - 17 Marc Humphries, “Rare Earth Elements: The Global Supply Chain”, CRS Report Congress, Estados Unidos, 1-26, (2010)
  - 18 Doris Schüler, Mathias Buchert, Ran Liu, Stefanie Dittrich, Cornelia Merz, “Study on Rare Earth and their Recycling” Öko-Institut ,1-124, (2011).
  - 19 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).
  - 20 US , EU and Japan challenge China on rare earths at WTO. [en línea], < <http://www.bbc.co.uk/news/business-17348648> >[consulta: 15 de marzo de 2012].
  - 21 Mineral Prices.com: The Global Source for Metals Pricing. [en línea], < <http://www.mineralprices.com/default.aspx#> >[consulta: 5 de marzo de 2012].
  - 22 Rare Earth Elements : a beginner’s guide [en línea], < [http://www.bgs.ac.uk/research/highlights/2010/rare\\_earth\\_elements.html](http://www.bgs.ac.uk/research/highlights/2010/rare_earth_elements.html) >[consulta: 5 de marzo de 2012].
  - 23 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).
  - 24 Tetsuji Hirato, Hiroshi Kajiyama, Hiroshi Majima , Yasuhiro Awakura, “Electrolytic reduction of Eu(III) to Eu(II) in acidic chloride solutions with titanium cathode”., *Metall. Mater. Trans. B*,26(1): 1175-1181,(1995).
  - 25 A Yörükoğlu, İ Girgin, “Recovery of europium by electrochemical reduction from sulfate solutions”, *Hydrometallurgy*, 63(1):85-91, (2002).
  - 26 S. Vasudevan, G. Sozhan, S. Mohan, S. Pushpavanam, “An electrochemical process for the separation of cerium from rare earths”., *Hydrometallurgy*, 76(1-2): 115-121, (2005).
  - 27 James S. Fritz, Richard G.G., “ Separation of Rare earth from other metal ions by Anion Exchange”, *Analytical Chemistry*,36(6):1095-1097, (1964).
  - 28 F.Henry Firsching, Javad Mohammadzadel, “ Solubikity Products of the Rare Earth Carbonates”. *Journal of Chemical an Engineering*, 31(1):42-44, (1986).
  - 29 LIAO Chun-fa, JIAO Yun-fen, LIANG Yong, “Adsorption-extraction mechanism of heavy rare earth by Cyanex272-P507 impregnated resin” , *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(8):1511-1516, (2010).

- 
- 30 Miaomiao Tian, Naizhong Song, Dingding Wang, Xinjun Quan, Qiong Jia, Wuping Lia, Li Lin, “Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements”, *Hydrometallurgy*, 111-112:109-113, (2012).
- 31 Julius Bochinski, Morton Smutz, F.H. Spedding, “Separation of Monazite Rare Earths by Solvent Extraction”, *Ind. Eng. Chem.*, , 50 (2):157–160, (1958).
- 32 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).
- 33 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).
- 34 Benedetto J., Ciminelli V. y Neto J., “Comparison of extractants in the separation of samarium and gadolinium”, *Minerals Engineering*, 6 (6): 597-605, (1993).
- 35 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).
- 36 Ahmed A., Abdeltawa, Susumi Nii, Fumio Kawaizumi, Katsuroku Takahashi, “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).
- 37 Nianxin Fu, Mikiya Tanaka, “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).
- 38 S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi K., B. Ramachandra Reddy, “ 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)
- 39 Ying Xiong, Dongbei Wu, Deqian Li, “Mass transfer kinetics of yttrium (III) using a constant interfacial cell with laminar flow. Part II extraction with Cyanex 272” *Hidrometalurgy*, 82(3-4):184-189, (2006).
- 40 Douglas S. Flett, “Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10):2626-2438, (2005).

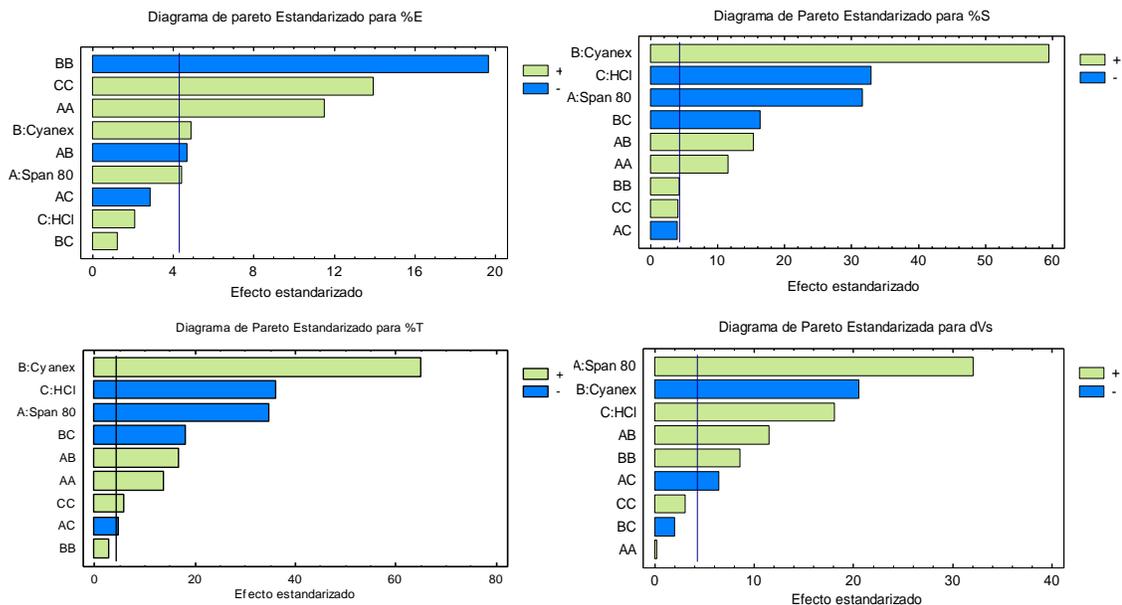
- 
- 41 Xianglan Wang, Wei Li, Shulan Meng, Deqian Li, "The extraction of rare earths using mixture of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(59):761-766, (2006).
  - 42 Li N. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures. U.S. Pat.3.779.907, (1973).
  - 43 Li N., Cahn R., Naden D. and Lai R., "Liquid membrane processes for copper extraction", *Hidrometallurgy*, 9(3): 277-305, (1983).
  - 44 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).
  - 45 Chau Jen Lee, Shih Sheng Wang, Shing Gwo Wang, "Extraction of trivalent europium via emulsion liquid membrane containing PC-88A as mobile carrier", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (6):1556–1564, (1994).
  - 46 A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, "Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization" *Chemical Engineering Journal*, 171(3): 870–882, (2011).
  - 47 K. Uezu, S. Irie, O. Yoshimura, M. Goto, F. Nakashio, "Extraction of rare earth metals using liquid surfactant membranes in a mixco extractor", *Trans IChemE*, 75(5):513–518, (1997).
  - 48 V. M. Ivanov, N. V. E., "Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements", *Journal of Analytical Chemistry* 56(6): 519–523, (2001).
  - 49 Nielsen D.N., Jong, B.W., Stubbs A. M., "Copper Extraction from Aqueous Solutions with a Liquid Emulsion Membrane: A preliminary laboratory Study" US Dept. of Interior. Bureau of Mines. Report of Investigators 9375.(1991)
  - 50 BasudevSwain, Emmanuel O. Otu, "Competitive extraction of lanthanides by solvent extraction using Cyanex 272: Analysis, Classification and mechanism". *Separation and Purification Technology*, 83: 82-90, (2011).
  - 51 Xingrong Liu, Xiujuan Zhang, "Simplified model for extraction of rare- earth ions using emulsion liquid membrane". *Journal Membrane Science*, 128(2):223-229, (1997).
  - 52 Nianxin Fu, Mikiya Tanaka, "Modeling of the Equilibria of Yttrium (III) and Europium(III) Solvent Extraction from Nitric Acid with PC-88A".
  - 53 A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, "Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization". *Chemical Engineering Journal*, 171(3):870-882, (2011)

## ANEXOS

### 1 Matriz de experimentos del diseño Compuesto Central utilizado para optimizar la estabilidad de la doble emulsión

N° Experimento	SPAN 80	CYANEX 272	HCl
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68179	0	0
10	1,68179	0	0
11	0	-1,68179	0
12	0	1,68179	0
13	0	0	-1,68179
14	0	0	1,68179
15	0	0	0
16	0	0	0

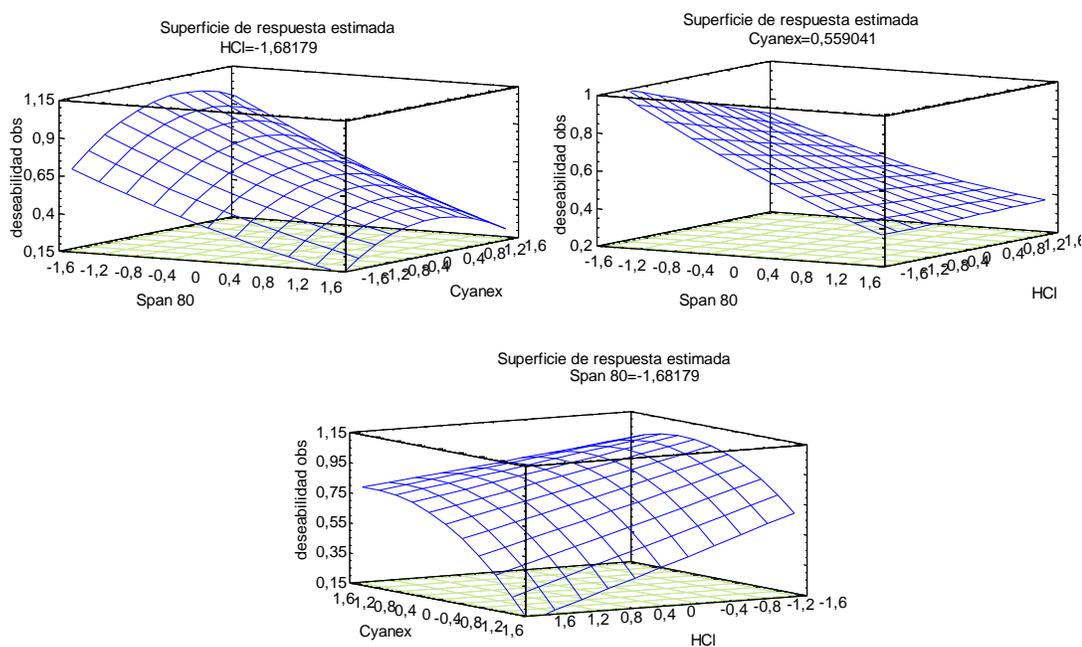
### 2 Evaluación de la significancia estadística de los efectos :Diagramas de Pareto estandarizados que indican la magnitud del efecto de cada factor experimental y sus interacciones sobre las variables de respuestas: %E,%S, %T, dVs.



**3** Función deseabilidad evaluada en cada punto de la matriz experimental del diseño Compuesto Central

<i>N°Exp.</i>	<i>%E</i>	<i>%T</i>	<i>dVs</i>	<i>Deseabilidad Observada</i>
1	95,869	19,3267	10,5	0,572862
2	98,7109	6,57877	13,0	0,316038
3	96,0368	27,0417	3,0	0,816833
4	97,1235	32,3878	13,0	0,659398
5	96,937	13,6785	12,0	0,483414
6	98,1254	12,3052	19,0	0,0
7	97,8719	18,5417	7,5	0,678018
8	97,6173	14,3492	11,5	0,519888
9	96,9317	25,5214	5,0	0,79479
10	96,2871	10,8734	17,0	0,276089
11	89,4846	5,77227	17,0	0,0711953
12	92,6488	24,851	6,5	0,584603
13	97,9971	18,6272	6,0	0,710995
14	97,9624	8,71488	15,0	0,328688
15	97,1208	14,3625	9,0	0,561244
16	96,5247	15,2324	10,0	0,542666
17	96,7452	23,2042	11,0	0,629947
18	99,1797	6,9996	11,0	0,369416
19	97,9545	25,5725	2,0	0,88361
20	97,4804	32,9311	19,0	0,0
21	97,9971	12,1582	11,0	0,497805
22	98,5457	7,44919	13,0	0,346224
23	97,3935	28,619	10,0	0,731055
24	98,322	14,2331	13,5	0,479465
25	98,99	19,1245	4,5	0,772093
26	98,8813	10,8883	15,0	0,385295
27	90,6033	4,38301	19,0	0,0
28	93,4372	18,9612	10,0	0,500692
29	98,6288	18,9042	7,0	0,712557
30	98,4419	10,9926	17,2	0,292272
31	96,4469	15,3176	10,5	0,531922
32	96,5694	15,2609	10,5	0,533928

4 Superficies de respuesta estimadas para la función deseabilidad cuyo objetivo es maximizar la extracción y transferencia del ion praseodimio y minimizar la diferencia del volumen de la fase acuosa de retroextracción. La deseabilidad se presenta en función de la concentración del tensoactivo ,el extractante en la membrana y del acido clorhídrico en la fase acuosa de retroextracción.



## 5 Desarrollo del modelo matemático de transferencia de los ETR mediante MLE

- Consideraciones :

- 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 la existencia de un surfactante.
- Debido a que el reactivo de retroextracción esta inmovilizado es el soluto que difunde desde la parte superior del glóbulo hacia los gotas que contienen reactivo *stripping* sin reaccionar.

- Por lo tanto existen dos regiones diferentes debido a la existencia de un frente de reacción: una region saturada donde todo el reactivo de retroextracción es consumido y otra región insaturada donde el reactivo aun no es consumido.
- Se ignora toda posibilidad de coalescencia y redispersión de los glóbulos de la emulsión.

- Terminología:

$C_e$	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 juga 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.
$\alpha$	Coefficiente de Distribución del soluto.
$\Phi$	Coefficiente de ruptura de la membrana. ( $\phi = (3/R) * (V_m + V_i) / V_e$ )
$K_0$	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 interna, $x=e$ volumen de la fase externa

- Desarrollo:

La Ecuación 1 describe la concentración de los iones tierras raras en el glóbulo de la emulsión y en la fase acuosa externa .

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{D\alpha\Phi R_f C_e}{R*[R-R_f(1-D\alpha/K_0R)]} + \Psi V_e (C_{e0} - C_e) \quad (1)$$

Sin embargo la Ecuación 1 no puede ser resulta analíticamente en forma general, es por esta razón que es simplificada para algunos casos .Considerando que la ruptura de la emulsión primaria es despreciable la Ecuación 1 toma la forma de la Ecuacion 2 :

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{D\Phi R_f C_e}{(DR_f/K_0) + RC_H^3(R-R_f)/(K_{ex}C_{HR}^3)} \quad (2)$$

La ecuación 2 puede ser simplificada en los siguientes dos casos:

**Caso I:** Cuando la concentraciones de los protones en la fase externa es menor que la concentración del *carrier* en la fase membrana

$$\frac{dC_e}{dt} = \Phi K_0 C_e \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_{e0}}\right) = -\Phi K_0 t \quad (4)$$

En este caso el proceso de transferencia de masa puede ser descrito por la Ecuación 4. En estas condiciones la etapa que controla la velocidad sería la difusión de los iones TR a través de la capa estanca de fase acuosa externa alrededor del glóbulo, donde  $K_0$  es el coeficiente de transferencia de masa en esta capa.

**Caso II:** Cuando la concentración de protones, junto con la concentraciones de soluto inicial son mayor que la concentración del *carrier*, y la concentración concentración del reactivo de *stripping* es alta, se puede aplicar la ecuación 5.

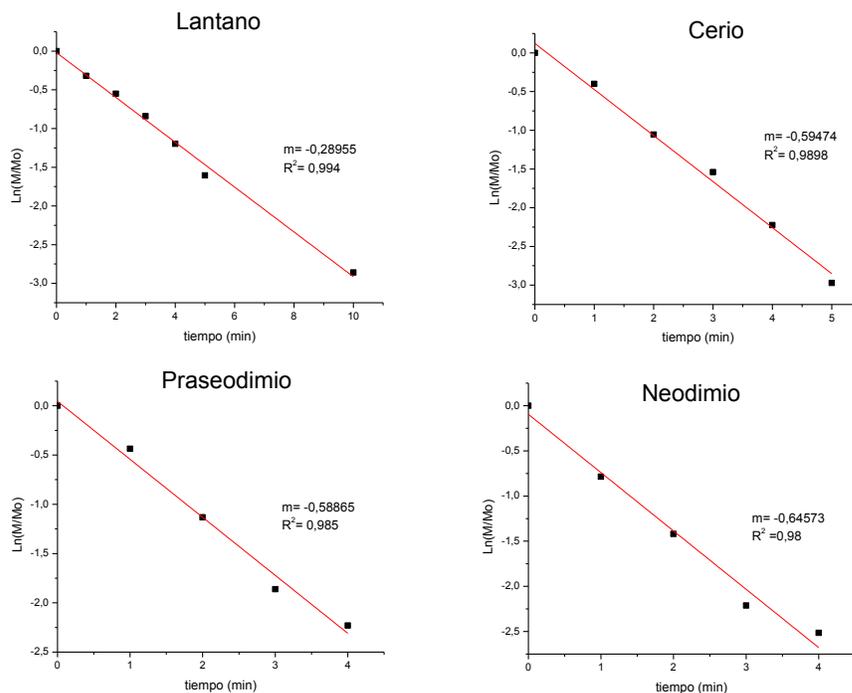
$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{K_{ex}D\Phi R_f C_{HR}^3 C_e}{RC_H^3(R-R_f)} \quad (5)$$

Que al ser integrada resulta en la ecuación 6.

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_{e0}}\right) = -\frac{K_{ex}D\Phi R_f C_{HR}^3}{R(R-R_f)C_H^3} t \quad (6)$$

Bajo estas circunstancias, la resistencia de lo iones TR tanto en la membrana como en la reacción interfacial son las responsables del proceso de transferencia de masa total.

6 La representación grafica de  $\ln(C_e/C_{e0})$  versus el tiempo de contacto para los cuatro iones ETR



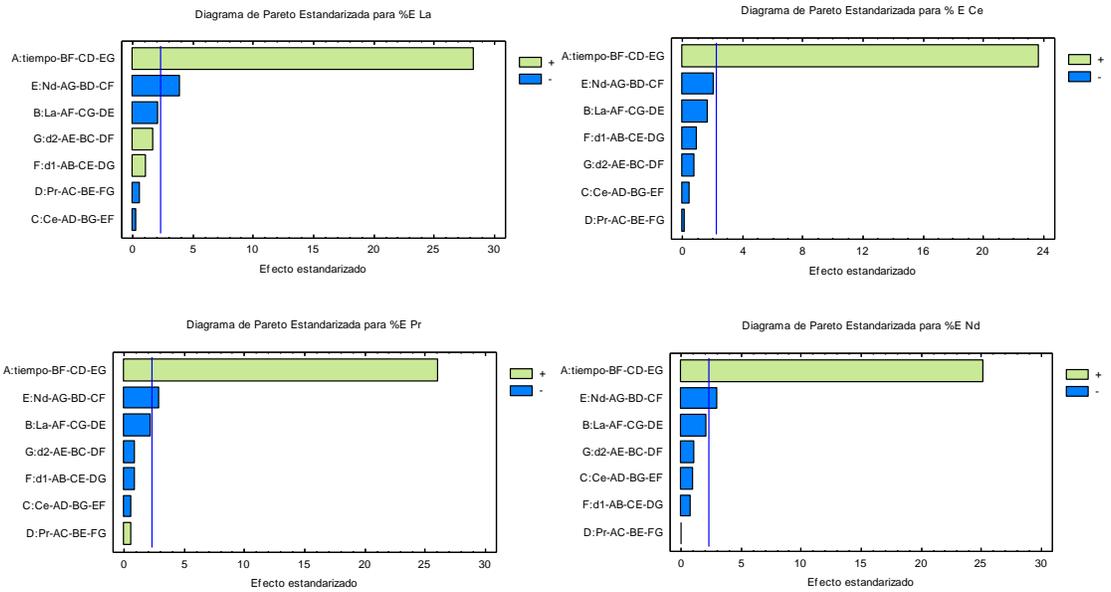
7 Diseño experimental de tipo: Plackett-Burman

- Matriz de experimentos (los experimentos 19 y 20 , no pertenecen al diseño Plackett-Burman)

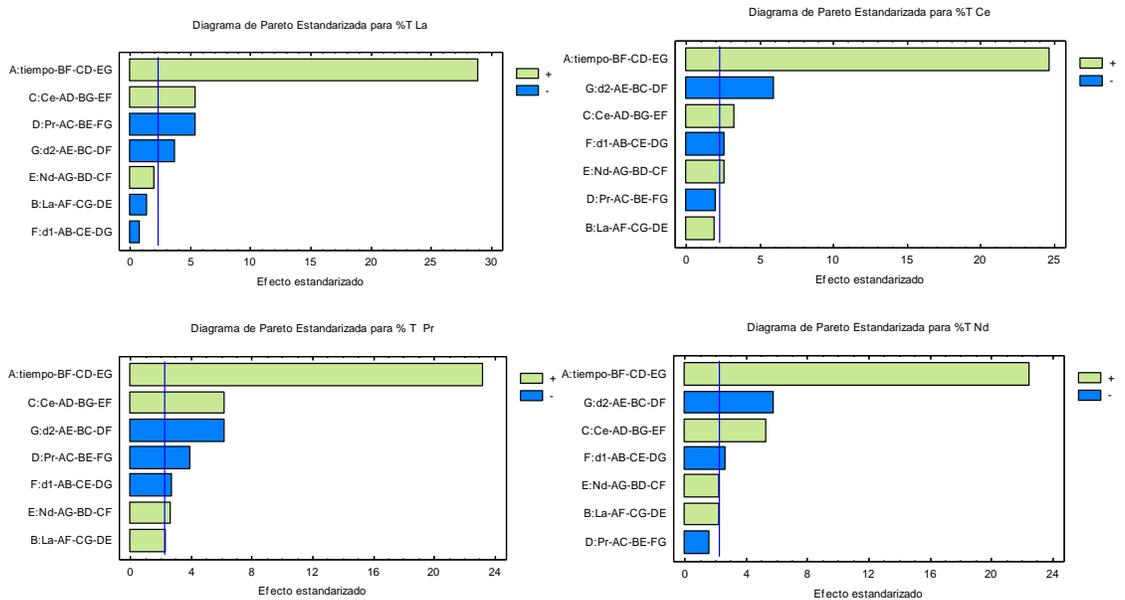
Exp.	Tiempo	La	Ce	Pr	Nd	d1	d2
1	1	1	1	-1	1	-1	-1
2	-1	1	1	1	-1	1	-1
3	-1	-1	1	1	1	-1	1
4	1	-1	-1	1	1	1	-1
5	-1	1	-1	-1	1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1	1
7	1	1	-1	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
9	1	1	1	-1	1	-1	-1
10	-1	1	1	1	-1	1	-1
11	-1	-1	1	1	1	-1	1
12	1	-1	-1	1	1	1	-1
13	-1	1	-1	-1	1	1	1
14	1	-1	1	-1	-1	1	1
15	1	1	-1	1	-1	-1	1
16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	1	1	1	1	1	1	1
20	1	1	1	1	1	1	1

- Evaluación de la significancia estadística de los efectos :Diagramas de Pareto estandarizados que indican la magnitud del efecto de cada factor experimental y sus interacciones sobre las variables de respuestas:%E y %T.

- Porcentajes de Extracción

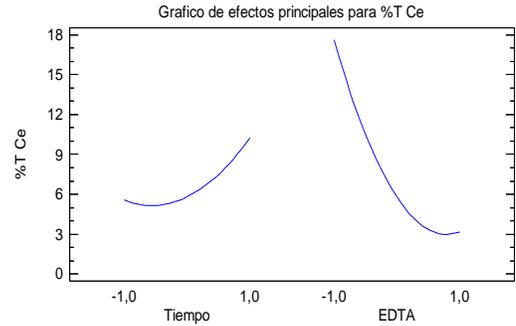
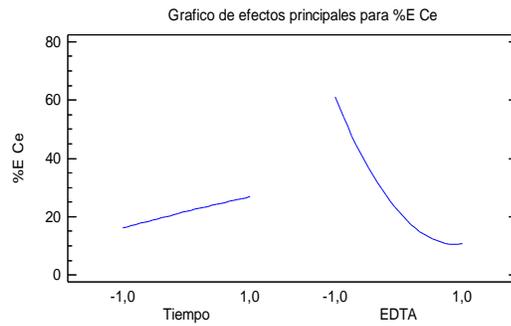


- Porcentajes de Transferencia



**8** Diseño experimental de compuesto central: Porcentajes de extracción y transferencia en función del tiempo de contacto de la emulsión primaria con la alimentación y la concentración de EDTA en la fase acuosa externa.

- Cerio (III)



- Neodimio (III)

