



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química.

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

VICTOR HUGO PUENTES ARAYA

**“OBTENCIÓN DE UNA DOBLE EMULSIÓN ESTABLE DEL TIPO W/O/W
ADECUADA PARA LA TRANSFERENCIA DE IONES LANTÁNIDOS
TRIVALENTES DESDE UNA FASE ACUOSA EXTERNA HACIA UNA FASE
ACUOSA INTERNA UTILIZANDO CYANEX 272 COMO AGENTE
TRANSPORTADOR”**

DIRECTOR DE MEMORIA:

**Prof. CARLOS BASUALTO F.
Doctor en Química**

PROFESOR PATROCINANTE:

**Prof. FERNANDO VALENZUELA L.
Profesor Titular, Químico
Master Ingeniería Química**

2013

Agradecemos a:

FONDECYT por el apoyo brindado económicamente a este estudio por medio del proyecto
N°1100201.

CYTEC Chile por el suministro del extractante CYANEX 272.

ENEX Chile S.A. por suministrar el solvente orgánico kerosene.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo, debo agradecer a Dios por haberme dado la oportunidad de existir en este mundo y de llegar a cumplir con esta importante etapa de mi vida, que es terminar los estudios universitarios con este formidable trabajo.

Luego, debo agradecer enormemente a mi familia, en especial a mis papás, Pedro y Emilia, hermanos, María y Joaquín (Titin), y mi pequeña sobrina Rayen (Rayo) =D, que con su apoyo incondicional en forma de cariño, comprensión, consejos, comida rica, compañía, en especial por el amor que me brindan con sus palabras, sus risas, su preocupación, hicieron posible superar los diversos obstáculos que se fueron presentando en el día a día, los cuales hubiesen sido muy difíciles de superar, y algunos imposibles, sin su ayuda.

También debo agradecer enormemente al profesor Carlos por haberme aceptado como uno de sus memoristas y brindarme la oportunidad de cultivar y cosechar, no tan solo los conocimientos aprendidos en la universidad, sino que también la disciplina y otros aspectos que no eran su deber hacerlos, sin embargo son de gran ayuda para mi etapa profesional. Estuvo allí siempre cuando pudo, ayudando con lo que fuese necesario, como en el caso de la corrección de este trabajo escrito.

A mi polola, Mi cosita Cami, por haberme apoyado durante este último período con su comprensión, su amor y cariño, sus consejos y palabras de apoyo, sus abrazos y también con los cupcakes, quequitos y pies de limón!!! =D, hechos especialmente para mí con poco limón, y que siempre me socorrían aquellos días de extenso trabajo, cuando necesitaba una mayor cantidad de energía para trabajar incluso hasta bien tarde en el laboratorio. Sin embargo, cuando no tenía que quedarme hasta tan tarde, igual eran bien recibidos XD. De su familia también estoy muy agradecido por apoyarme con sus consejos, compañía y por integrarme en sus vidas.

A mi compañera y amiga de toda la vida desde que entre a la universidad, la Lore =D, una gran persona, una gran mujer y una grandísima amiga, que a pesar de tantos años aún seguimos en contacto hasta la fecha. De ella estoy agradecido por todo el apoyo brindado mediante aquellas conversaciones por teléfono o en el pasillo. A mi amiga Jovi, que luego de llegar de USA fue una de mis mejores “partners” en los trabajos y en la vida =). Al Luxo, por su indispensable presencia necesaria para desconcentrarse más de la cuenta de los quehaceres diarios, una gran persona y amigo. A Charly y al Alfredo, que a pesar de

tener poco tiempo de juntas y reuniones, su compañía fue necesaria para despejar la mente un rato del estrés del trabajo. A mi amiga Miri, que a pesar de vernos súper poco, fue una gran amiga y “partner” durante mi vida en la enseñanza media y cuya amistad aún perdura y espero que siga por mucho tiempo más. A mi amiga Caro, quien además de ser mi compañera de laboratorio con sus conversaciones fue un gran apoyo tanto en la vida como en el trabajo diario. A la Karla, Javier y José (pololo de la Jovi), con los que compartí buenos momentos en varias ocasiones, en especial en la ida a la playa, que espero se vuelva a repetir.

A mis compañeros y amigos del laboratorio, Fabián, Iza, Vivi, Vale, Alicia, Carla, José, Daniel, cuya compañía, algunos antes y otros después, fue y es necesaria para mantener una atmosfera agradable y entretenida de trabajo. Espero que todos cumplan con éxito todas sus metas que se han propuesto desde ahora en adelante.

A los profesores, Fernando y Don Jaime, donde gracias a su dedicación, sus conversaciones y enseñanzas entregadas durante los cursos de pregrado y en el periodo de tesis, fue posible la concepción de mi interés por la investigación en el área de la hidrometalurgia. A Don Eduardo, que sin su ayuda y sus frases chistosas hubiese sido un poco difícil producir en el laboratorio y a Don Fernando que, a pesar de ser nuevo, demuestra ser una persona comprometida, esforzada y entusiasta, por lo que estoy seguro que hará del laboratorio un espacio ameno para el trabajo de los futuros alumnos.

Finalmente agradecer a todas aquellas personas, familiares, amigos y compañeros de universidad, que son muchos y las hojas se hacen pocas para nombrarlos a todos, pero que sepan que los tendré siempre presentes en mi corazón, ya que su presencia en mi día a día fue esencial para lograr ser lo que soy ahora.

Gracias totales...!

“Cuando el sol se desvanece en el cielo y el frío comienza a calar los huesos, la familia y los amigos son como el fuego, que calienta, ilumina y abriga nuestras vidas en aquellos oscuros días.”

VHPA

RESUMEN

Las emulsiones son un tipo de sistemas de fases dispersas, se encuentran en forma abundante en nuestro alrededor y comúnmente son utilizados para el confort del hombre en la vida diaria, en la industria de los alimentos, en la industria farmacéutica, en la industria cosmética y en la industria química. Según el tipo de dispersión las emulsiones se clasifican como aquellas del tipo agua en aceite (w/o) o aceite en agua (o/w). Es posible obtener dispersiones más complejas con fines más específicos, tales como las emulsiones múltiples del tipo w/o/w u o/w/o, que requieren, en primer lugar, de la formación de una emulsión primaria estable y luego su dispersión en la fase externa. Estas emulsiones dobles generan una membrana líquida activa, capaz de transferir ciertos elementos entre dos fases extremas, miscibles entre sí pero separadas por la fase intermedia inmisible.

Al dispersar dos fases líquidas inmiscibles, que poseen una elevada fuerza de atracción entre sus propias moléculas, se genera una gran área de interfase produciendo un sistema termodinámicamente inestable, lo que conlleva la ruptura de la emulsión en un determinado tiempo. El grado de inestabilidad del sistema depende de la magnitud de la energía libre interfacial por unidad de área, o la mínima cantidad de trabajo requerido para crear una unidad de área de interfase, denominada tensión interfacial.

Para estabilizar los sistemas dispersos o emulsiones se debe agregar un agente que posea actividad interfacial, que permita disminuir la tensión interfacial y las interacciones atractivas entre las gotitas que se encuentran dispersas. Estos agentes que son denominados tensoactivos o surfactantes son especies químicas anfipáticas, que por diversos mecanismos impiden el colapso de las gotitas, evitando su coalescencia o floculación.

Se ha propuesto como metodología alternativa económica y efectiva la utilización de doble emulsiones para la extracción y separación de especies químicas que presenten interés. En una emulsión del tipo w/o/w dos fases acuosas están separadas por la fase orgánica inmisible (fase membrana). Si se agrega un extractante de metales a la fase membrana es posible transferir iones metálicos entre ambas fases acuosas y utilizar el sistema de doble emulsión para la transferencia controlada de especies metálicas.

La aplicación de la metodología de doble emulsiones para la separación de iones metálicos requiere de la obtención de un sistema estable, donde no se produzca ruptura o

hinchamiento de la emulsión primaria. Es decir, se requiere que el volumen de la emulsión primaria al inicio y al final permanezca invariable, en términos prácticos.

En esta memoria de título, se estudió el comportamiento de estabilidad de las emulsiones dobles del tipo w/o/w utilizando el tensoactivo SPAN 80 como agente estabilizador, con la finalidad de aplicarlas como método para separar y concentrar iones metálicos lantánidos, específicamente los iones trivalentes de La, Ce, Pr y Nd. En este estudio se evaluó la influencia de las siguientes variables en la estabilidad de la emulsión doble: las concentraciones de diferentes especies complejantes en la fase acuosa de alimentación, del Cyanex 272 y de los co-extractantes TOPO y TBP en la fase membrana y de ácido clorhídrico en la fase acuosa interna. En todos los casos se trató de determinar la concentración precisa de SPAN 80 capaz de generar una emulsión estable.

Debido a que todos los experimentos realizados en esta memoria de título fueron realizados en las mismas condiciones hidrodinámicas de velocidad y tiempo de agitación, manteniendo constante la temperatura, fue posible suponer que siempre se debió obtener el mismo tamaño de glóbulo y una misma área interfacial. Por lo tanto, se pudo considerar un modelo que representa la estabilidad del sistema en términos de la energía libre de Gibbs, considerando dos etapas: la formación de la emulsión propiamente tal y la reacción química interfacial.

Teniendo en cuenta estos efectos, referidos a que no es deseable una ruptura parcial o total o un hinchamiento de la emulsión primaria, debe considerarse la adición de una cantidad muy precisa del agente tensoactivo estabilizador, dado que se requiere un mínimo basal para la estabilidad propia del sistema emulsionado y un adicional para compensar el efecto de la reacción química interfacial.

Como resultado de este estudio, se lograron obtener las correlaciones matemáticas que permiten determinar la cantidad necesaria de agente tensoactivo SPAN 80 que debe ser adicionada, en función de las concentraciones utilizadas de las otras especies químicas intervinientes en el proceso de extracción y transferencia de los iones lantánidos.

SUMMARY

The emulsions are a kind of dispersed phase systems that can be found in abundant way in people's daily life and are commonly employed in the food, pharmaceutical, cosmetic and chemical industries. According to the kind of dispersion, they are classified as water in oil (w/o) or oil in water (o/w) emulsions. It is possible to obtain more complex dispersions with more specific purposes, such as water in oil in water (w/o/w) or oil in water in oil (o/w/o) multiple emulsions that require in first place, the formation of an stable basic emulsion and then, its dispersion in the external phase. These double emulsions generate an active liquid membrane capable of transferring some elements between two miscible phases separated by one immiscible phase. At dispersing two immiscible liquid phases that have high attraction forces between their own molecules, a great interfacial area is created which produces an instable thermodynamic system, causing the breakdown of the emulsion in a determinate time. The grade of instability of the system depend on the value of interfacial free energy per area unit, or on the minimum work amount required to create an interfacial area unit, known as interfacial tension.

To stabilize the dispersion systems or emulsions is necessary to add an agent with interfacial activity, that allows to reduce the interfacial tension and the attractive interactions between the disperse droplets. These agents, known as tensoactives or surfactants, are amphipatic chemical species that prevent, by different mechanisms, the flocculation or coalescence of the droplets.

The use of double emulsions has been purposed as an economic and effective alternative methodology to the extraction and separation of chemical species of interest. In the case of water in oil in water double emulsion, two aqueous phases are separated by an immiscible organic phase, known as membrane phase. If a metal organic extractant is added to the membrane phase, it is possible to transfer metal ions between both aqueous phases and, moreover to use the double emulsion for the controlled metallic species transfer.

The application of double emulsion methodology to the separation of metallic ions requires the obtainment of a stable system where break or swelling of primary emulsion does not happen. In other words, it is required that the volume of emulsion practically be invariable to throughout and the term of the extraction process.

In this title thesis, it was studied the stability of double emulsions (w/o/w) using the surfactant compound SPAN 80 as a stabilizer agent, with the purpose of apply the emulsion system as a method to separate and concentrate lanthanide ions, specifically the trivalent ions La, Ce, Pr and Nd. In this study was evaluated the influence of the following variables in the stability of double emulsions: the concentration of different complexant agents in the feed aqueous phase, of the Cyanex 272 and the co-extractan TOPO and TBP in the membrane phase and the hydrochloric acid in the internal aqueous phase. In every cases, it was tried of determine the precise concentration of SPAN 80 capable of generate a stable emulsion.

On account of that all the experiments of this degree thesis, it were realized in the same hydrodynamics conditions of velocity and stirring time, keeping constant temperature, it was possible to suppose that always the same globule size may be attained as well as the same interfacial area. Therefore, it can be considered a model that represents the system stability in terms of the Gibbs free energy, considering two stages: the emulsion's formation and the interfacial chemical reaction.

Considering these effects, assuming that is not desire a partial or total break or swelling of the primary emulsion, it should be consider add a very precise amount of the stabilizer surfactant agent, because it is required a basal minimum to the own-stability of the emulsified system and an additional quantity to compensate the effect of the interfacial chemical reaction.

As result of this study, it was reached to obtain the mathematic correlations that permit to determine the necessary amount of the surfactant agent SPAN 80 that should be added, in function of the used concentration of the other participant chemical species in the extraction and transfer process of the lanthanide ions.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecemos a:	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	ii
SUMMARY	vi
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo General.....	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3 PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1 Reactivos y Equipos	12
3.1.1 Reactivos Orgánicos	12
3.1.2 Reactivos Inorgánicos	15
3.1.3 Equipos y Materiales.....	16
3.2 Procedimiento Experimental	17
3.2.1 Preparación de la emulsión doble	17
3.2.2 Separación y ruptura de la emulsión primaria cargada	19
3.3 Control de la estabilidad de la doble emulsión	21
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
4.1 Marco Teórico	23
4.1.1 Fundamentos de la estabilidad de una emulsión	23
4.2 Estabilidad del sistema en función del transportador Cyanex 272	29
4.2.1 Influencia de la adición de agentes complejantes en la estabilidad de la doble emulsión	36
4.2.2 Influencia de la adición de un co-extractante en la estabilidad de la doble emulsión.....	39
4.2.3 Influencia de la concentración de HCl en la estabilidad de la doble emulsión	42
4.3 Estudio de ruptura de una emulsión W/O aplicando una diferencia de potencial eléctrico	44
5 CONCLUSIONES	49
6 BIBLIOGRAFÍA	51

1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas de fases dispersas se encuentran en forma abundante en nuestro alrededor, pueden ser de origen natural o sintético y comúnmente son utilizados para el confort del hombre en la vida diaria. Según el tipo de fases que se dispersen es su clasificación^{1,2}:

- **Sistemas líquido-gas.** Los aerosoles líquidos, como la neblina, son un ejemplo de un tipo de dispersión líquido-gas de origen natural, donde pequeñas partículas líquidas se encuentran suspendidas en el aire. Por otra parte, las espumas de afeitarse, son uno de los ejemplos de dispersión de un gas en un líquido de origen artificial.
- **Sistemas sólido-gas.** La dispersión de finas partículas sólidas en un gas se conoce como aerosol. En la naturaleza se encuentran ejemplos tales como el humo, las cenizas o las partículas que contaminan la atmósfera. También se encuentran en productos artificiales, donde se aplican comúnmente como insecticidas y productos aromáticos entre otros. Por otra parte, la dispersión de un gas en un sólido se puede encontrar comúnmente en productos porosos, tales como los filtros, las esponjas o las piedras volcánicas.
- **Sistemas líquido-sólido.** No poseen un nombre genérico común, pero corresponden a partículas líquidas dispersas en un sólido. Como ejemplos característicos son el suelo o los tejidos biológicos. Además se encuentran los sistemas formados por la dispersión de partículas sólidas en un líquido como, por ejemplo, las pinturas, las pastas o algunos pegamentos.
- **Sistemas líquido-líquido.** Son los más abundantes y se conocen como emulsiones. Se han utilizado tradicionalmente en diferentes aplicaciones industriales, entre las que destacan en la industria de los alimentos³, en la industria farmacéutica, en la industria cosmética y en la industria química^{4,5,6}.

- Sistemas sólido-sólido. Entre este tipo de dispersiones se encuentran las aleaciones metálicas, las rocas o algunos lentes coloreados.

Se debe enfatizar que las dispersiones no son soluciones, ya que una solución es la mezcla espontánea de componentes que son miscibles, como por ejemplo el azúcar en agua o alcohol en agua, y que por lo tanto son termodinámicamente estables.

Las emulsiones son sistemas coloidales metaestables, construidas por la dispersión de una fase de menor volumen, por lo general, sobre la otra de volumen mayor. La condición principal es que ambas deben ser inmiscibles.

Según el tipo de dispersión, las emulsiones se clasifican como aquellas del tipo agua en aceite (w/o) o aceite en agua (o/w). En ambos casos el líquido mencionado en primer lugar denota la fase discontinua o dispersa mientras que la segunda corresponde a la fase continua. Un ejemplo clásico y cotidiano de una emulsión del tipo aceite en agua (o/w) es la leche, donde la fase grasa que contiene las proteínas y otros componentes orgánicos se encuentran dispersos en una fase acuosa denominada suero de la leche⁷. También se da el caso en que se pueden formar emulsiones del tipo o/o, donde la diferencia se encuentra en la polaridad que poseen ambas fases orgánicas, por ejemplo la dispersión de propilenglicol (un compuesto orgánico polar) en parafina (un compuesto orgánico apolar) o viceversa⁸.

Al dispersar dos fases líquidas inmiscibles, que poseen una elevada fuerza de atracción entre sus propias moléculas, se genera una gran área de interfase, produciendo un sistema termodinámicamente inestable, lo que conlleva la ruptura de la emulsión en un determinado tiempo. El grado de inestabilidad del sistema depende de la magnitud de la energía libre interfacial por unidad de área, o la mínima cantidad de trabajo requerido para crear una unidad de área de interfase, denominada tensión interfacial.

Para estabilizar los sistemas dispersos o emulsiones se debe agregar un agente que posea actividad interfacial, que permita disminuir la tensión interfacial y las interacciones atractivas entre las gotitas que se encuentran dispersas. Estos agentes son especies químicas anfipáticas o anfifílicas, denominados como tensoactivos, emulsificantes o surfactantes los cuales, por diversos mecanismos, impiden que las gotitas dispersas de una emulsión se acerquen demasiado, evitando su floculación o coalescencia⁹. Estas especies químicas están constituidas de una larga cola hidrocarbonada que posee afinidad por materiales apolares y

un grupo hidrofílico que tiene una alta atracción por disolventes polares. Por ejemplo, la acción limpiadora de los jabones se debe a la presencia de sales de metales alcalinos derivadas de los ácidos grasos de cadena larga, los cuales actúan como agentes emulsionantes o surfactantes que mantienen las gotitas de grasa y otras partículas hidrofóbicas suspendidas en agua y, en el caso de la leche, el agente emulsionante es la caseína, una proteína que posee grupos fosfatos y es capaz de estabilizar las partículas de grasa en el agua. Además, un gran número de productos farmacéuticos y cosméticos, son emulsiones que necesitan de estos agentes estabilizantes para su preparación.

Un agente emulsificante efectivo debe acumularse en la interfase y no disolverse en ninguna de las fases que componen el sistema.

Los dos roles principales que cumple un emulsificante durante la dispersión de una fase en la otra son:

- Disminuir la tensión interfacial entre las fases, reduciendo la cantidad de energía necesaria para deformar y romper las gotitas.
- Formar un recubrimiento protector en la superficie de las gotitas de emulsión, la cual previene la coalescencia entre ellas.

La elección de un surfactante adecuado se realiza según la naturaleza de las fases que componen el sistema y el tipo de emulsión que se quiera formar. Para ello se ideó una escala semiempírica conocida como el balance hidrofílico-lipofílico o HLB desarrollado por Griffin¹⁰. Esta escala se basa en el porcentaje relativo de grupos hidrofílicos respecto a los lipofílicos que posee la molécula de surfactante.

En la Tabla 1 se muestran los distintos rangos de HLB de los surfactantes y su objetivo de aplicación.

Tabla 1. Resumen de los rangos de HLB de los tensoactivos y sus respectivas aplicaciones

Rango HLB	Aplicación
3-6	Emulsificador w/o
7-9	Agente humectante
8-18	Emulsificante o/w
13-15	Detergente
15-18	Solubilizador

La presencia de este tipo de agentes tensoactivos permite que existan barreras de energía que impiden que, de manera fácil, las gotitas de la fase dispersa se junten y colapsen, ayudando a que estos sistemas sean estables por mucho más tiempo.

Según su naturaleza química los surfactantes se clasifican como:

- Surfactantes aniónicos
- Surfactantes catiónicos
- Surfactantes zwitteriónicos
- Surfactantes no iónicos
- Polímeros no iónicos
- Polielectrolitos

Uno de los métodos más comunes y utilizados para obtener emulsiones es mediante la utilización de agitación mecánica de alta cizalla a elevadas velocidades, que provoque la dispersión de las gotitas de fase dispersa en la fase continua. El tamaño alcanzado por las gotitas dependerá de la velocidad y tiempo de agitación aplicados¹¹.

En términos generales, los fenómenos fisicoquímicos que controlan la estabilidad de una emulsión se relacionan con¹⁰:

- La distribución del tamaño de gota y la diferencia de densidades entre las gotitas y el medio.
- La magnitud de las fuerzas de atracción y repulsión entre las gotitas.

La inestabilidad de una emulsión es provocada por un desbalance de estos fenómenos fisicoquímicos que inducen la ruptura del sistema mediante diferentes mecanismos, clasificados como:

El cremado y la sedimentación: Este proceso resulta de la acción de fuerzas externas, como la gravitacional o la centrifuga. Cuando estas fuerzas superan el movimiento Browniano de las partículas (movimiento térmico) se produce como resultado el desplazamiento de las gotas más grandes hacia la superficie o hacia el fondo del contenedor, dependiendo de la densidad que posean.

La floculación: Este proceso se refiere a la agregación de partículas formando unidades más grandes como resultado de la acción de las fuerzas de atracción van der Waals, en este caso la magnitud de las fuerzas repulsivas entre las gotitas, no son suficientemente grandes como para mantenerlas alejadas entre sí. Puede existir una floculación fuerte o débil, dependiendo de la medida de las fuerzas atractivas que están involucradas.

La maduración de Ostwald: Este fenómeno resulta de la solubilidad finita existente entre las fases líquidas que componen la emulsión. Aunque se mencionen como fases inmiscibles existe un cierto grado de solubilidad entre ambas la cual puede llegar a ser no despreciable. Con el tiempo, las pequeñas gotitas desaparecen y sus moléculas difunden y se depositan en las gotitas más grandes. Por tal motivo, la distribución del tamaño de las gotas se desplaza a valores más altos.

La coalescencia: Se le denomina al proceso de adelgazamiento y ruptura de la película líquida que existe entre las gotitas de emulsión, con la posterior fusión de ellas para formar gotitas de mayor tamaño. Este proceso termina cuando ocurre la separación total de la emulsión en dos fases líquidas distintas. Las fluctuaciones del film entre las gotitas provocan un acercamiento entre ellas, derivando en su unión cuando la distancia que las separa es tal que las fuerzas atractivas de van der Waals son considerables, impidiendo que estas se vuelvan a separar.

Inversión de fases: Es el proceso donde existe un intercambio entre la fase dispersa y la fase continua. Una emulsión w/o con el tiempo o con la alteración de las condiciones iniciales puede convertirse en una emulsión o/w, o viceversa.

Estos mecanismos de ruptura se presentan esquemáticamente en la Figura 1.

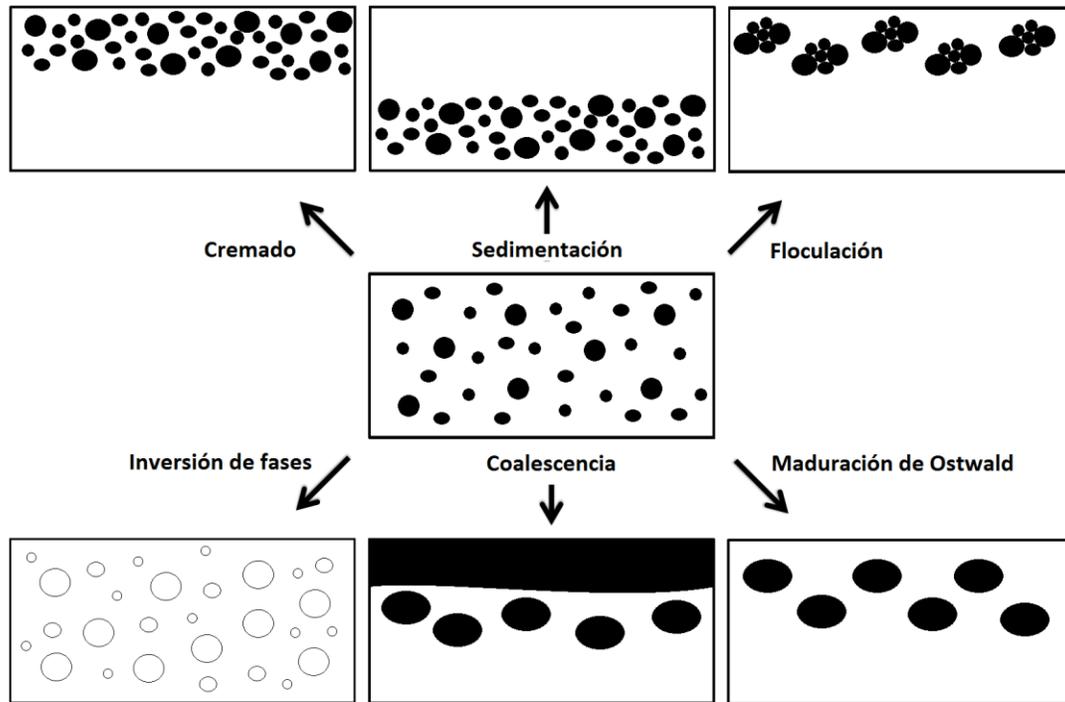


Figura 1. Representación esquemática de los mecanismos de ruptura de una emulsión.

Además existen sistemas de emulsiones más complejos, donde las emulsiones simples pasan a ser la “fase” dispersa formando emulsiones dobles del tipo agua en aceite en agua (w/o/w) o aceite en agua en aceite (o/w/o). Este tipo de emulsiones, a diferencia de las simples, presentan una fase intermedia o fase de membrana, que puede llegar a ser de gran interés debido que es posible su aplicación como barrera permeable sólo a especies de interés.

La adición de un agente apropiado a la fase membrana puede cumplir la función de ser un transportador selectivo o *carrier* de determinadas especies químicas, como por ejemplo para iones metálicos de interés, transformando al sistema de doble emulsión con una membrana “activa” como un método efectivo para su separación y concentración¹². La presencia de esta membrana semipermeable activa ha llamado la atención a muchos investigadores que han desarrollado trabajos con este tipo de sistemas, aplicados a campos tan diversos como la hidrometalurgia¹³, la industria de alimentos¹⁴, la industria farmacéutica¹⁵, la industria de los cosméticos¹⁶, entre otros. Sin embargo, la aplicación de

esta metodología requiere como primer paso encontrar las condiciones de estabilidad apropiadas del sistema de doble emulsión en función de la concentración precisa del surfactante.

Una concentración insuficiente de esta especie provoca la ruptura parcial de la emulsión, con la consecuente disminución en el rendimiento de extracción, mientras que un exceso de él genera un hinchamiento, con la contaminación de la especie a ser extraída o transferida. El control del parámetro estabilidad en este tipo de sistemas es un punto crítico para la aplicación exitosa de esta metodología en la separación y concentración eficientes de una determinada especie química.

En términos más básicos, la interpretación del fenómeno que da cuenta de la estabilidad del sistema de emulsiones, se centra en el estudio de la región que separa ambas fases, denominada interfase. En esta zona las propiedades fisicoquímicas son distintas a las que se encuentran en el seno de las respectivas soluciones que conforman la emulsión. Posee un espesor determinado y es fundamental para la construcción de modelos fisicoquímicos que permitan interpretar la estabilidad de la emulsión en términos cuantitativos. Mediante un análisis de la energía libre de Gibbs desarrollado en la interfase se puede determinar, de manera cualitativa y cuantitativa, el grado de estabilidad de la emulsión, mientras que a nivel molecular se puede establecer de manera cualitativa que la estabilidad depende del tipo de interacciones que ocurren a nivel interfacial.

Existen distintos tipos de interacciones energéticas entre las gotitas de las emulsiones que pueden ser de tipo atractiva o repulsiva, cuyo balance determina si la emulsión es estable o no. Este tipo de análisis deriva de la teoría DLVO, que trata sobre las interacciones que ocurren a nivel molecular en sistemas coloidales.

Las fuerzas atractivas entre las gotitas dispersas se debe a interacciones de tipo van der Waals o interacciones debido a la distribución de la nube electrónica dentro de las moléculas que forman parte de la interfase de ellas. Estas se pueden clasificar en tres tipos:

- Las dipolo-dipolo (interacciones de Keesom)
- Las dipolo-dipolo inducido (interacciones de Debye)
- Las interacciones de dispersión (fuerzas de London)

Entre ellas la más significativa en un sistema macroscópico, como el de las gotitas emulsificadas, son las interacciones de dispersión o fuerzas de London, que otorgan un valor neto que surge de la resultante de las fluctuaciones de la nube electrónica presente en las moléculas que se encuentran en la interfase. Estas fluctuaciones temporales generan un dipolo momentáneo que es capaz de inducir la producción de otros dipolos en moléculas que se encuentran adyacentes¹⁷.

Dentro de las interacciones de repulsión se encuentran aquellas que se producen por fuerzas electrostáticas debido a la presencia de la doble capa de Guy-Chapman y Stern, en la cual las cargas que poseen las moléculas en la interfase generan capas de contracciones que estabilizan el sistema disperso¹⁸. En caso de tratarse de emulsiones dobles del tipo w/o/w esta doble capa se presenta en ambas interfases, pero la estabilidad de este sistema depende sólo de la doble capa externa.

La interacción de repulsión más significativa en un sistema de emulsiones de este tipo, es la provocada por el impedimento estérico del surfactante, en donde las colas apolares de las moléculas anfipáticas o de los polímeros adsorbidos en la interfase impiden, por efecto de su volumen, que logren acercarse a distancias donde las fuerzas atractivas sean considerables.

En términos globales, para mantener un sistema de emulsiones estable es necesario procurar que las energías debidas a las fuerzas repulsivas sean mayores a las debidas a las fuerzas atractivas, entre las gotitas que conforman la emulsión.

En comparación con otras metodologías ya existentes, la desventaja de la aplicación de las doble emulsiones en sistemas dinámicos es la determinación de las condiciones de estabilidad adecuadas, que son de difícil control y requieren que sean muy precisas¹⁹. Tales condiciones dependen de factores como la temperatura, la velocidad de agitación, la concentración de especies en cada fase, el modo de adición de la fase dispersa sobre la fase continua, entre otros. Este aspecto es un impedimento que debe ser considerado a la hora de pensar en su implementación como método de separación de especies químicas a escala industrial. Por ello es fundamental realizar estudios que permitan encontrar la relación que pueda indicar acerca de los parámetros óptimos que se deben escoger para obtener una emulsión de estabilidad deseada.

Una vez encontradas estas condiciones de estabilidad apropiadas, el empleo de la metodología de doble emulsiones para la separación y concentración de especies químicas presentaría ventajas significativas, comparada con la extracción por solventes, dado que su elaboración y funcionamiento es simple, consume poca energía y puede llegar a ser muy selectiva. Dentro de las aplicaciones más destacadas se encuentra su empleo para la separación de diversas especies químicas por medio de agentes transportadores selectivos dispuestos en la fase membrana que, bajo determinadas condiciones, son capaces de extraer especies químicas que se encuentran principalmente en soluciones acuosas^{20, 21, 22, 23, 24, 25}.

El interés por implementar una nueva metodología que sea económica y efectiva en la extracción y separación de especies químicas que presenten valor agregado en el mercado, ha impulsado el estudio y desarrollo de numerosas investigaciones en el área. Los estudios realizados donde se aplica este método en el área de la hidrometalurgia, buscan encontrar la forma adecuada de separar un determinado ion metálico de interés a partir de una matriz compleja, conformada por diversas especies²⁶.

En la actualidad, la aplicación de la extracción por solventes como técnica para la separación y purificación de los iones lantánidos ha sido lograda con una efectividad relativa donde, dependiendo del tipo de extractante orgánico empleado, su separación ha sido realizada en grupos clasificados según sus rangos de pesos atómicos. Así, es posible obtener los denominados metales lantánidos livianos que comprenden desde el La hasta el Nd, los intermediarios o centrales desde el Sm hasta el Gd y los pesados desde el Tb hasta el Lu. Algunos iones lantánidos han sido separados exitosamente dependiendo de sus estados de oxidación o de sus radios iónicos, como el Ce(IV) y el Eu(II). Sin embargo existen pares de estos iones cuya separación no es eficiente aplicando únicamente esta técnica, como el par Pr-Nd, los cuales pueden ser separados y purificados utilizando otro tipo de procesos que requieren un mayor número de etapas y reactivos provocando un aumento en los costos de procesamiento²⁷.

En esta memoria de título se estudia el comportamiento de estabilidad de las emulsiones dobles con la finalidad de aplicarlas como método para separar y concentrar iones metálicos de tierras raras, específicamente los iones trivalentes de La, Ce, Pr y Nd. En general, dado que estos elementos se encuentran presentes en baja concentración en soluciones acuosas de lixiviación, no sería adecuada la utilización de métodos como la

extracción por solventes o el intercambio iónico. El uso de membranas líquidas generadas en las doble emulsiones presentan la ventaja de requerir mínimas cantidades de solventes y extractantes, debido a que los procesos de extracción y retroextracción transcurren en una sola etapa con mayor efectividad.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Estudiar la estabilidad de un sistema de membrana líquida adecuado para la extracción y transferencia de los iones lantánidos, La(III), Ce(III), Pr(III) y Nd(III), a través de la cantidad necesaria de tensoactivo SPAN 80 que debe ser adicionada. Las variables consideradas son: las concentraciones de diferentes especies complejantes en la fase acuosa de alimentación, el extractante o *carrier* Cyanex 272 y los co-extractantes TOPO y TBP en la fase membrana y del ácido clorhídrico en la fase acuosa interna.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinación del volumen de emulsión primaria final en función de la variación de concentraciones y condiciones de las fases acuosa externa, membrana y acuosa interna.
- Determinación del potencial eléctrico óptimo para provocar la ruptura de una emulsión primaria estable y cargada con los lantánidos.
- Mediante un análisis de los datos obtenidos, determinar en cada caso la cantidad precisa de agente tensoactivo SPAN 80 necesaria para obtener una emulsión doble de estabilidad adecuada y obtener la correlación matemática que rige su estabilidad.
- Interpretar cualitativa y cuantitativamente la estabilidad de las emulsiones dobles mediante conceptos y parámetros fisicoquímicos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y Equipos

3.1.1 Reactivos Orgánicos

- **Ácido 3-cloropropiónico:** Ácido orgánico, corrosivo y soluble en agua. Posee un peso molecular de 108,53 g/mol, de fórmula molecular $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ y $\text{pK}_a = 3,96$. Su punto de fusión se encuentra en el rango de 37 a 40 °C. Reactivo para síntesis MERCK S.A. con una pureza de 99,4%.
- **Kerosene de aviación Jet-A1:** reactivo técnico provisto por ENEX S.A., corresponde a una mezcla de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos, aromáticos y olefínicos, cuya longitud varía de 8 a 16 átomos de carbono. Pertenece a la fracción de la destilación del petróleo entre 175°C y 325°C, de densidad entre 0,77-0,84 g/cm³ a 15°C y de punto de inflamación entre 65-85°C.
- **SPAN 80[®]:** Reactivo comercial cuyo principio activo es el monooleato de sorbitan, provisto por Merck S.A. Líquido claro y viscoso de color marrón oscuro, de peso molecular de 428,60 g/mol, densidad de 1,0 g/cm³ a 20 °C y cuya fórmula molecular es $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$. Se utiliza como surfactante no iónico dado que posee un valor de balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 4,3. Su estructura se presenta en la Figura 2.

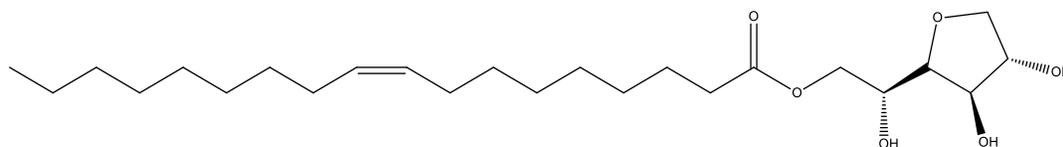


Figura 2. Estructura del Monooleato de Sorbitan.

- **CYANEX[®] 272:** Reactivo técnico CYTEC Ltda. cuyo principio activo, de fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$, es el ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico que se presenta en la Figura 3. Es un líquido incoloro, de peso molecular 290 g/mol, viscosidad de

142 cP a 25°C, densidad de 0,92 g/cm³ a 24°C y solubilidad en agua de 38 µg/mL a pH 3,7 y 24°C, cuya pureza mínima es del 85%.

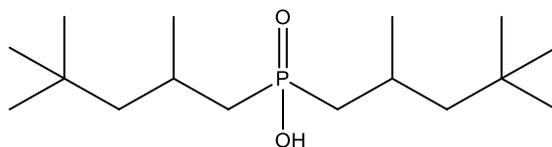


Figura 3. Estructura del ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.

- TBP: Tributilfosfato, reactivo de grado técnico SIGMA-ALDRICH de fórmula molecular C₁₂H₂₇O₄P. Su estructura molecular se presenta en la Figura 4. Corresponde a un líquido incoloro, de peso molecular 266,31 g/mol, densidad de 0,979 g/cm³ a 25°C y pureza de 97%.

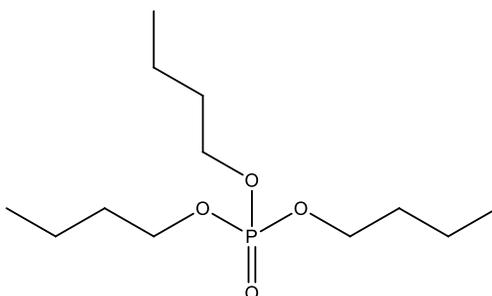


Figura 4. Estructura del tributilfosfato.

- TOPO: Óxido de trioctilfosfina, reactivo de grado técnico SIGMA-ALDRICH de fórmula molecular C₂₄H₅₁OP. Su estructura molecular se muestra en la Figura 5. Es un sólido de color blanco cuyo peso molecular es de 386,63 g/mol y su punto de fusión se encuentra entre 50-52°C. Su pureza es del 90%.

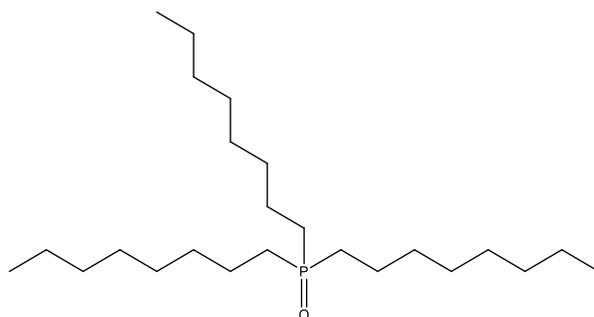


Figura 5. Estructura del óxido de trioctilfosfina.

- Ácido cítrico monohidratado: Reactivo MERCK S.A. calidad p.a, de fórmula química $C_6H_5O_7 \cdot H_2O$. Sal derivada del ácido tricarbóxico de $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,76$ y $pK_{a3} = 6,40$, cuya estructura molecular se presenta en la Figura 6. Es un sólido cristalino blanco cuya solubilidad en agua es de 1630 g/L (20°C). Posee la densidad de 1,54 g/cm³ y peso molecular de 210,14 g/mol. Su punto de fusión varía entre 135-152°C.

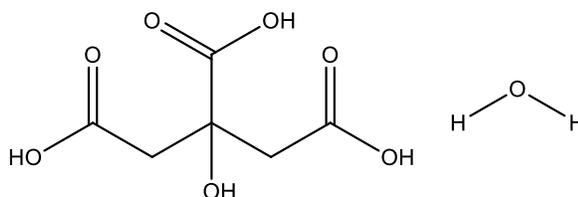


Figura 6. Estructura del ácido cítrico monohidratado.

- Imidazol: Reactivo para síntesis MERCK S.A. de fórmula molecular $C_3H_4N_2$ y pK_a de 6,95. Sólido blanco de peso molecular 68,08 g/mol cuyo punto de fusión se encuentra en el rango de 89 a 90°C y su punto de ebullición es de 246°C (1013 hPa). Posee la solubilidad en agua de 633 g/L (20°C) y la densidad de 1,030 g/cm³. Su estructura química se muestra en la Figura 7.

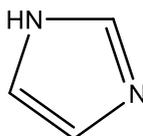


Figura 7. Estructura del imidazol.

3.1.2 Reactivos Inorgánicos

- Nitrato de lantano (III) hexahidratado: Reactivo MERCK S.A. de calidad p.a. cuya fórmula química es $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Su peso molecular es 433,02 g/mol y posee una pureza del 96%.
- Nitrato de cerio (III) hexahidratado: Reactivo MERCK S.A. de calidad p.a. cuya fórmula química es $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Su peso molecular es de 434,23 g/mol y posee una pureza de 98,5%.
- Nitrato de praseodimio (III) hexahidratado: Reactivo SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. cuya fórmula química es $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De peso molecular 435,02 g/mol y 99,9% de pureza.
- Óxido de neodimio (III): Reactivo MERCK S.A. calidad p.a. de fórmula química Nd_2O_3 . De peso molecular 336,48 g/mol y 99% de pureza.
- Hidróxido de sodio: Reactivo MERCK S.A. calidad p.a. cuya fórmula química es NaOH . Su peso molecular es 40 g/mol.
- Ácido clorhídrico fumante 37%: Reactivo MERCK S.A. calidad p.a. de fórmula química HCl , cuyo peso molecular es 36,5 g/mol y posee la densidad de 1,19 g/cm³ (20°C).
- Ácido nítrico: Reactivo MERCK S.A. calidad p.a. de fórmula química HNO_3 cuyo peso molecular es 63,01 g/mol. Posee la densidad de 1,39 g/cm³ (20°) y la pureza de 65%.
- Yoduro de potasio: Reactivo SIGMA-ALDRICH calidad p.a. de fórmula química KI . Sólido blanco cristalino, de peso molecular 166,00 g/mol y punto de fusión de 681°C.
- Tiocianato de potasio: Reactivo MERCK S.A. calidad p.a. de fórmula química KSCN . Sólido blanco cristalino cuyo peso molecular es 97,18 g/mol. Su punto de fusión es 175°C.

3.1.3 Equipos y Materiales

- En una balanza analítica Radwag modelo AS220/C/2, de precisión 0,1 mg, cuya capacidad máxima es 220 g y mínima 10 mg, se masaron los reactivos sólidos y algunos líquidos.
- Para la preparación de la emulsión primaria (w/o) se usó un agitador de alta cizalla digital, ultraturrax IKA-T25D.
- En la preparación de la doble emulsión, se empleó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW20 con un impulsor de hélice de cuatro aspas.
- Se utilizó un baño termostático Labtech modelo LWB-122D para la preparación de las emulsiones primaria y secundaria.
- La ruptura de la emulsión se realizó por medio de 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. Este equipo se presenta en la Figura 8.

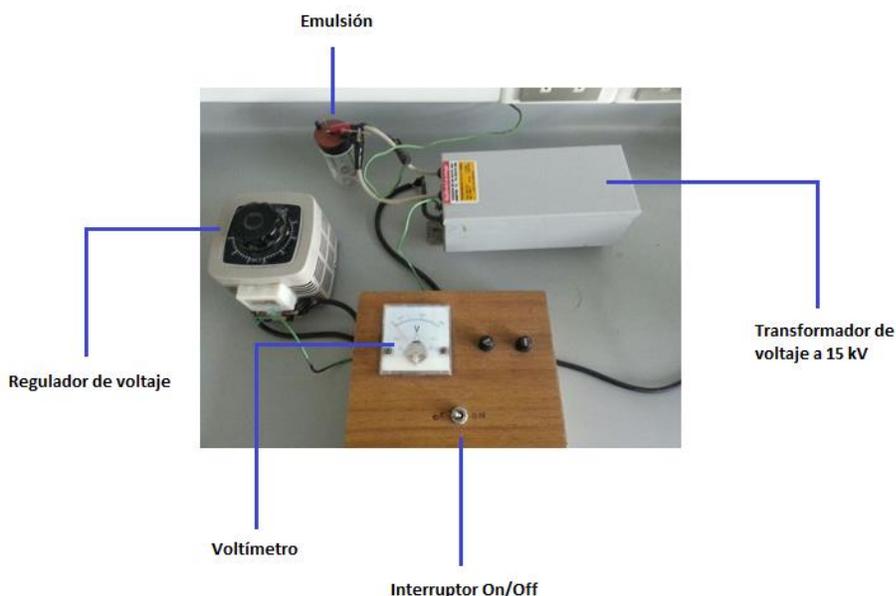


Figura 8. Sistema empleado en la ruptura de emulsiones simples mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico.

- La medición de los volúmenes de la emulsión primaria cargada se realizaron empleando probetas de 100 mL de capacidad e incertidumbre de 0,05 mL.

3.2 Procedimiento Experimental

3.2.1 Preparación de la emulsión doble

En un vaso precipitado de 250 mL se coloca, medido con una pipeta aforada, un volumen de 50 mL de una solución orgánica que contiene disueltas concentraciones variables del extractante y del agente tensoactivo en kerosene. Luego, se agregan 25 mL de una solución acuosa de ácido clorhídrico y se ajusta la temperatura del sistema a 25°C en un baño termostático, tal como se representa en la Figura 9.

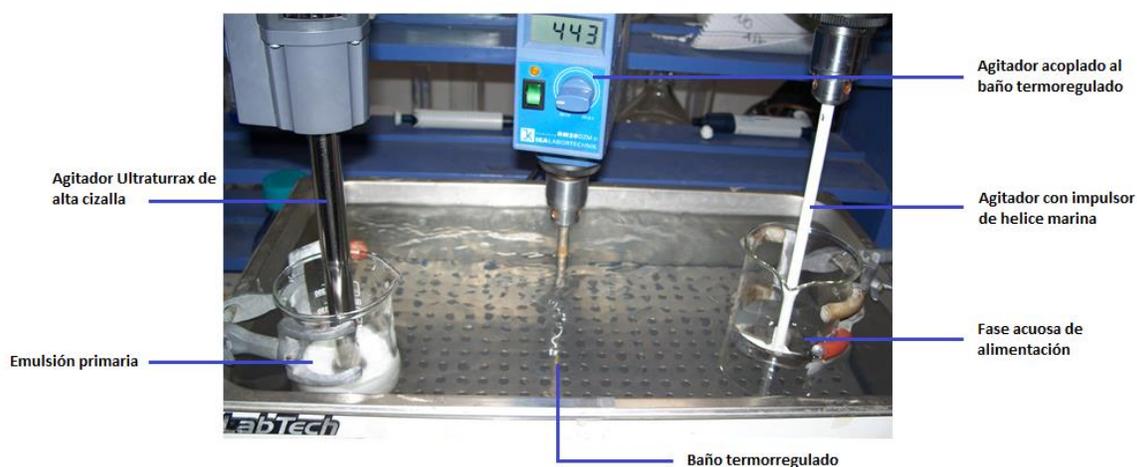
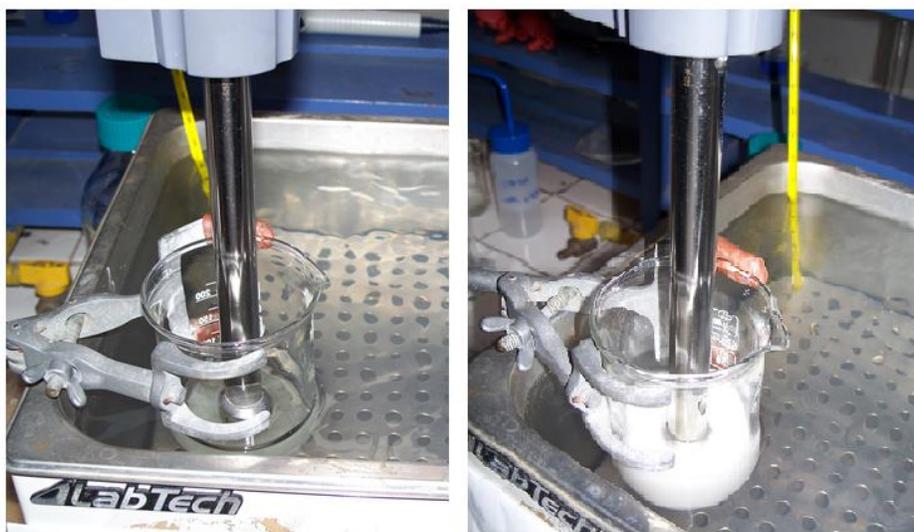


Figura 9. Sistema dispuesto para la preparación de las emulsiones simple y doble.

Después de que el sistema haya alcanzado la temperatura establecida, se prepara la emulsión primaria empleando el agitador Ultraturrax *IKA-T25D*, a una velocidad de 5.000 rpm, por un periodo de 4 minutos, tal como se muestra en la Figura 10.



(a)

(b)

Figura 10. (a) Sistema antes de aplicar agitación y (b) formación de la emulsión primaria.

Se agrega esta emulsión primaria de forma lenta, continua y con agitación suave, sobre una segunda solución acuosa, denominada solución de alimentación, la cual contiene disueltos los iones lantánidos a pH 4, *bufferizada* con ácido 3-cloropropiónico. Para formar la emulsión doble en esta etapa se requiere que el tipo de agitación sea de baja cizalla, con el objeto de no provocar la ruptura o hinchamiento de los glóbulos de emulsión primaria. Dicha velocidad de agitación fue de 110 rpm en todos los experimentos realizados en este estudio. En la Figura 11 se observan la manera de adicionar la emulsión primaria sobre la alimentación (a) y la formación de la emulsión doble (b).

El periodo de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa externa de alimentación en todos los experimentos fue de 15 minutos.

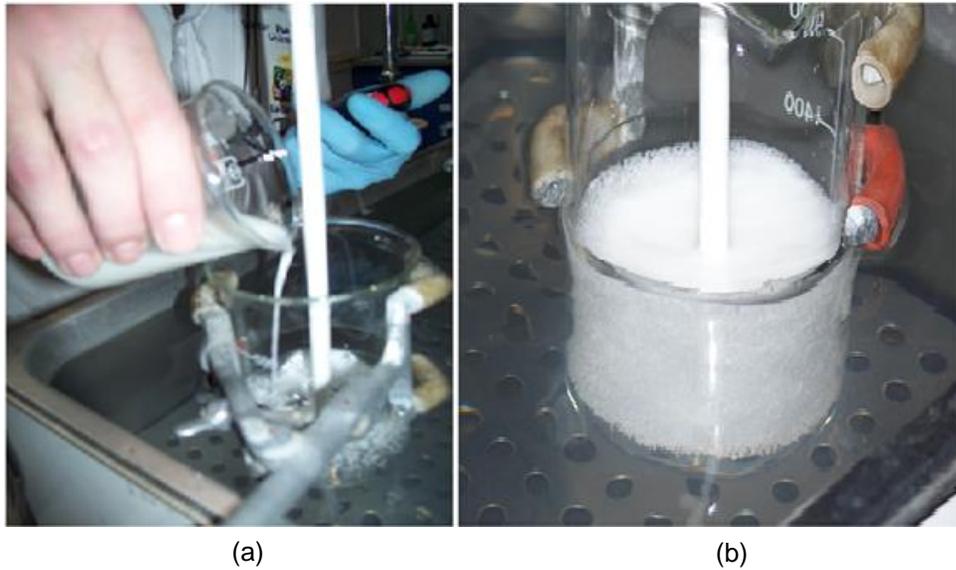


Figura 11. (a) Forma de agregar la emulsión primaria sobre la fase acuosa de alimentación y (b) formación del sistema de doble emulsión.

3.2.2 Separación y ruptura de la emulsión primaria cargada

Empleando un embudo de decantación de volumen apropiado, se separa la emulsión primaria cargada con el o los iones de tierras raras de interés de la fase acuosa agotada o “refino”.

Utilizando el sistema de alto voltaje, descrito en la sección 3.1.3, Figura 8, se aplica una diferencia de potencial elevada suficiente para romper la emulsión primaria cargada y separar las fases acuosa de retroextracción cargada y orgánica original. Para ello, se coloca la emulsión primaria cargada en un vaso precipitado de 100 mL, se monta en este sistema tal como se presenta en la Figura 12, y se aplica el voltaje necesario.



(a)

(b)

Figura 12. (a) Sistema de ruptura de emulsiones y (b) sistema en operación.

La separación física de ambas fases, se realiza mediante el empleo de un embudo de decantación de volumen apropiado.

La descripción esquemática del proceso de preparación, separación y ruptura del sistema de emulsiones es presentada en la Figura 13.

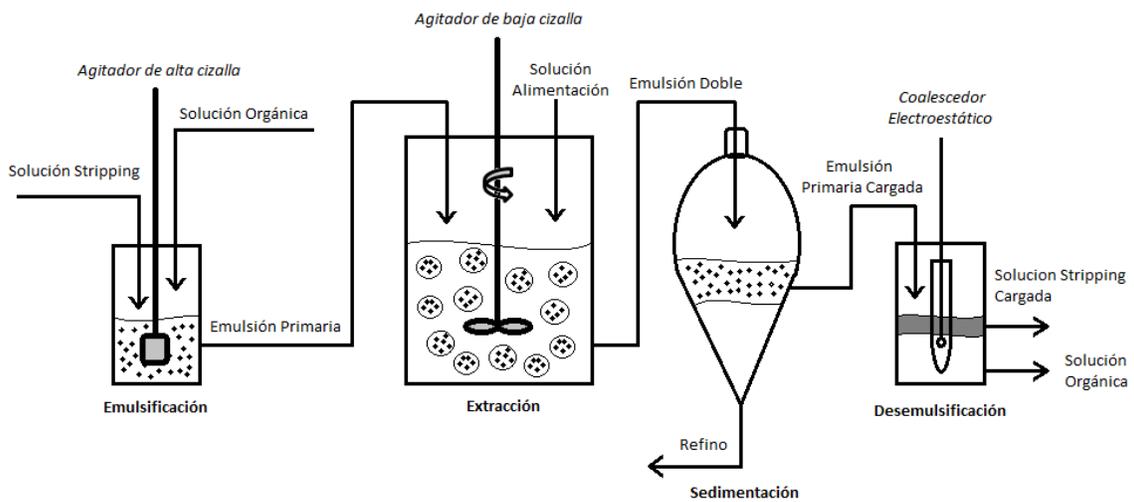


Figura 13. Esquema de preparación, separación y ruptura del sistema de emulsiones.

3.3 Control de la estabilidad de la doble emulsión

Los fenómenos de ruptura o hinchamiento de la emulsión primaria se pueden observar fácilmente al comparar sus volúmenes al inicio y al término del experimento.

Mediante el empleo de probetas de 100 mL, se determina el volumen de la emulsión primaria cargada recuperada a partir de la separación de la emulsión doble luego de cumplir el periodo de contacto establecido entre las fases.

El sistema se consideró estable cuando el volumen de la emulsión primaria cargada se encontraba en el rango de 73 a 74 mL, dado que se asumió la pérdida de 1 a 2 mL en los procesos propios del procedimiento, tales como el trasvasije desde el vaso contenedor de la emulsión doble al embudo de decantación y luego desde este embudo a la probeta de medición.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los estudios realizados concernientes a la estabilidad de las emulsiones primaria y secundaria, adecuadas para llevar a cabo un proceso de extracción y transferencia de iones lantánidos La(III), Ce(III), Pr(III) y Nd(III), desde la fase acuosa externa o de alimentación hacia la fase acuosa interna o de retroextracción. Una vez lograda la transferencia es necesario estudiar la ruptura de la emulsión primaria cargada, para liberar la fase acuosa interna rica en elementos lantánidos transferidos. En consecuencia, el estudio completo considera el logro de una estabilidad apropiada para las distintas emulsiones, en función de los parámetros químicos considerados y conservando las condiciones hidrodinámicas óptimas obtenidas desde estudios anteriores.

El principal parámetro considerado en este estudio es la concentración del agente tensoactivo o emulsificante SPAN 80 necesaria cuando se utilizan distintas concentraciones de *carrier* o transportador Cyanex 272 y de co-extractantes TBP y TOPO agregados en la fase membrana, de los iones lantánidos y de algunos agentes complejantes adicionados en la fase acuosa externa y de ácidos en la fase acuosa interna.

Uno de los métodos más eficaces para conseguir la ruptura de una emulsión primaria estable considera la aplicación de un elevado voltaje eléctrico con polaridad oscilante y sin producir conducción. Es decir, que este voltaje oscilante aplicado funciona como un coalescedor electrostático. En este estudio se determinó la eficiencia de ruptura de la emulsión en función del voltaje aplicado al sistema con el objeto de encontrar un valor óptimo.

Como parámetro de medida en la determinación de la estabilidad, tal como fue descrito en la sección 3.3, se comparó el volumen de emulsión primaria cargada con la preparada inicialmente. En aquellos casos en que se produce hinchamiento o incremento del volumen de emulsión se deduce que se utiliza un exceso de agente emulsificante estabilizador del sistema, mientras que cuando hay ruptura parcial o disminución de su volumen indica la carencia del agente.

Posteriormente, se realiza un enfoque de los resultados obtenidos desde el punto de vista teórico, por medio de la determinación de las concentraciones de las especies en las fases

acuosas interna y externa, con el objeto de aplicar conceptos termodinámicos y explicar a través de ellos el fenómeno de estabilidad.

4.1 Marco Teórico

4.1.1 Fundamentos de la estabilidad de una emulsión

4.1.1.1 Interfase y Tensión Interfacial

En cualquier sistema donde dos fases distintas e inmiscibles están en contacto, se distingue una línea de separación llamada “línea divisoria de Gibbs” o interfase, además de una zona particular que posee un espesor determinado definida como región interfacial. Aquí las propiedades fisicoquímicas son distintas a las que se encuentran en el seno de las respectivas fases que componen el sistema, tal como se representa esquemáticamente en la Figura 14.

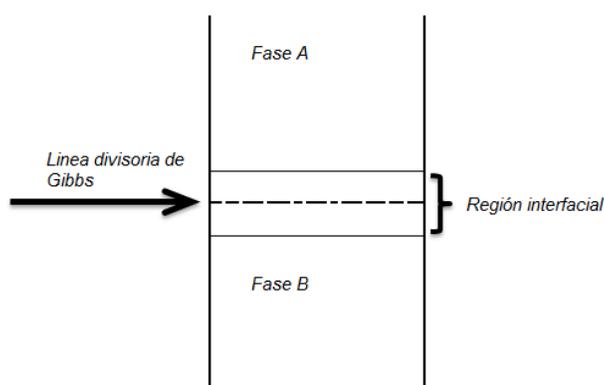


Figura 14. Representación de la interfase (línea divisoria de Gibbs) y la región interfacial.

Mediante el uso del modelo de Gibbs es posible definir la tensión superficial o interfacial, γ , que relaciona la variación de la energía libre superficial (dG^σ) con la suma de los términos que dan cuenta de las variaciones de energía debido a la entropía ($S^\sigma dT$), de la energía interfacial (γdA) y de la energía producto de la composición química del sistema ($\sum \mu_i dn_i$), donde n_i es el número de moles del componente “i” con potencial químico μ_i ¹⁰. Esta relación da origen a la ecuación de Gibbs-Deuhem, expresada en la Ecuación 1:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

Si la temperatura y la composición permanecen constantes la expresión anterior se reduce a la Ecuación 2, que mediante reordenamiento permite determinar la tensión superficial o interfacial a través de la Ecuación 3.

$$dG^\sigma = \gamma dA \quad (2)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (3)$$

Las unidades de medida de este parámetro γ comúnmente se utilizan en [dina/cm] o [mJ/m²]. Dado que γ siempre es positiva, significa que si el área interfacial aumenta la energía libre de Gibbs también lo hará.

Para interfases curvas, se debe considerar el efecto del radio de curvatura ya que producen fenómenos físicos importantes que influyen en las propiedades de las dispersiones, tal como la presión de Laplace Δp que se obtiene a partir de la Ecuación 4.

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4)$$

Donde r_1 y r_2 son los dos radios principales de curvatura.

En el caso de las emulsiones, si se trata de gotitas perfectamente esféricas de tamaño uniforme, la Ecuación 4 deriva en la Ecuación 5, ya que $r_1 = r_2 = r$.

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (5)$$

Esta expresión indica que mientras más pequeña es la gota, una mayor diferencia de presiones habrá entre las fases y, por lo tanto, la emulsión será más inestable mientras más pequeñas son las gotas de fase dispersa.

4.1.1.2 Termodinámica de la formación y ruptura de las emulsiones

Una emulsión se forma mediante la aplicación de una cantidad de energía mecánica a dos fases líquidas inmiscibles de tal modo que, normalmente, se disperse aquella de menor volumen y forme gotitas con distribuciones de tamaño proporcionales a la energía aplicada al sistema, tal como se presenta esquemáticamente en la Figura 15. En el estado I se tienen dos fases inmiscibles (1 y 2), que están separadas por una interfase “curva”. El estado II representa el sistema disperso formado luego de aplicar la energía dispersante, donde claramente se puede observar que en el estado II el número de gotitas al igual que el área interfacial aumentan con respecto al estado I. En ambos estados la tensión interfacial es la misma.

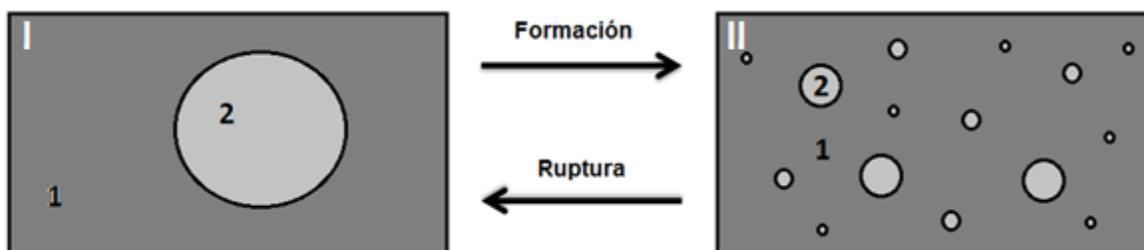


Figura 15. Esquema representativo de la formación y la ruptura de una emulsión.

Existe un cambio en la energía libre superficial entre los estados I y II, que está compuesto por dos contribuciones:

- El término de energía superficial cuyo valor es positivo dado que la diferencia de área entre el estado II y el estado I es positiva ($\Delta A = A_{II} - A_I > 0$).
- El término de energía de dispersiones que es positivo $T\Delta S^{\text{conf}}$ y representa el incremento en la energía debido al aumento de la entropía del sistema.

Ambas contribuciones a la energía superficial conforman la segunda ley de la termodinámica de acuerdo a la Ecuación 6.

$$\Delta G^{\text{form}} = -T\Delta S^{\text{conf}} + \Delta A\gamma_{12} \quad (6)$$

En la mayoría de los casos el término $\Delta A\gamma_{12}$ es mucho mayor a $-T\Delta S^{\text{conf}}$, lo que produce un valor positivo en la energía libre de Gibbs de formación y que, a su vez, significa que el sistema es termodinámicamente inestable. En caso de que no exista un elemento que ayude a estabilizar el sistema éste colapsaría mediante alguno de los mecanismos de ruptura indicados en la sección 1. En la Figura 16 se puede observar la evolución del sistema emulsionado en términos energéticos a medida que interaccionan dos glóbulos en función de su distancia de separación r , con y sin agente tensoactivo.

- i) Sin agente tensoactivo la ruptura transcurre sin obstáculo entre ambos estados, dado por la curva sólida.
- ii) Con agente tensoactivo (estabilizador), a distancias grandes la emulsión se mantiene estable y dispersa, mientras que cuando alcanza el valor de distancia de separación r_f se encuentra en un pozo energético débil, que representa un tipo de floculación débil de las gotitas. Mediante algún mecanismo de ruptura, si se traspasa y se alcanza una distancia de separación $r < r_c$, se produce el colapso gradual y, en definitiva, la separación de fases. Esta evolución está representada por la línea segmentada.

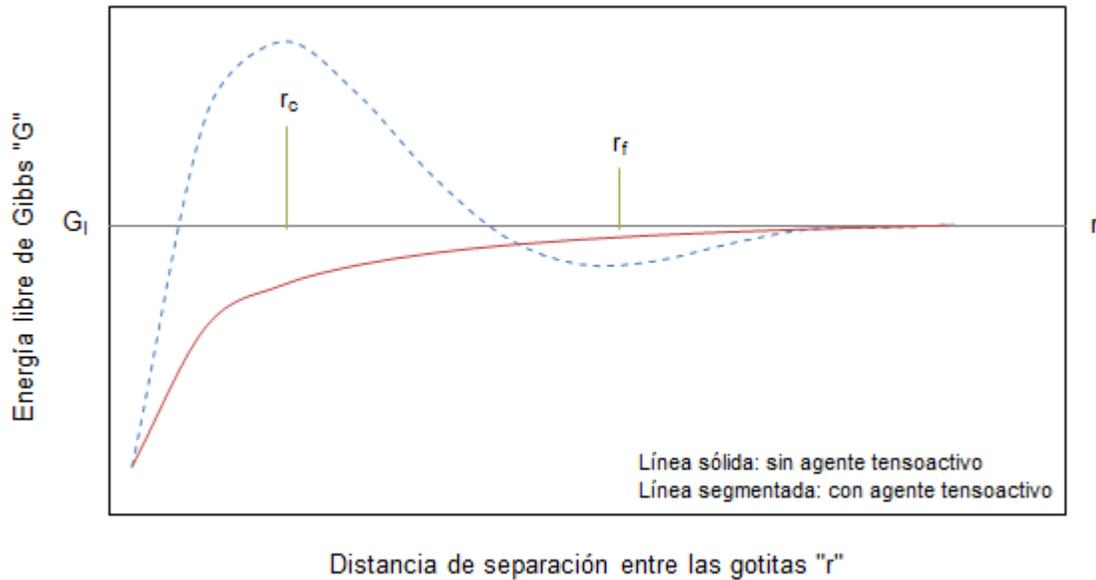


Figura 16. Evolución de la energía libre de Gibbs en sistemas de emulsiones en función de la distancia de separación. r_c distancia crítica, r_f distancia de floculación y G_i energía libre de Gibbs del sistema emulsionado inicial.

Dado que la formación de la dispersión es termodinámicamente desfavorable, el sistema tiende a evolucionar hasta alcanzar el estado de menor cantidad de energía donde, en caso de no existir algún tipo de estabilizante, no se generarían impedimentos u “obstáculos” energéticos que eviten la ruptura del sistema. En cambio, al agregar el agente tensoactivo, se crea una “barrera energética” que debe ser sobrepasada antes de retornar a su estado original de fases completamente separadas.

Dentro de los tres tipos de interacciones importantes entre las gotitas de emulsión que influyen directamente en la estabilidad del sistema se encuentran: fuerzas atractivas tipo Van der Waals y repulsivas de tipo estéricas y electrostáticas. En la emulsión primaria del tipo w/o sólo intervendrían fuerzas de Van der Waals y las estéricas, pues no es posible tener una doble capa iónica en la fase orgánica.

En general, las interacciones de tipo Van der Waals son de tipo atractivas que se originan entre átomos o moléculas, dada por tres tipos de fuerzas atómicas o moleculares: fuerzas de London, interacciones dipolo-dipolo inducido y dipolo-dipolo.

En el sistema de emulsión w/o con el que se trabaja en esta memoria de título intervendrían interacciones atractivas dipolo-dipolo, formados por las moléculas de agua del lado acuoso

de la interfase, en ausencia de tensoactivo. En este caso la energía de atracción de las gotitas es inversamente proporcional a la 6^{ta} potencia de la distancia que las separa. Esta energía es alta y como consecuencia la velocidad de ruptura del sistema disperso también es elevada.

Cuando se incorpora un agente tensoactivo estabilizante intervendrían sólo las fuerzas de tipo London generadas por las cadenas orgánicas alquílicas del tensoactivo. Cabe tener en cuenta que este tipo de interacciones son débiles y permiten estabilizar el sistema emulsionado por un tiempo determinado.

La repulsión estérica producida por el tensoactivo no iónico, como en el caso del SPAN 80, está dada por el impedimento físico de ocupar el mismo espacio de sus cadenas alquílicas. Esta repulsión es la causa de la estabilidad relativa del sistema disperso.

El balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas de este modelo teórico permite comprender e interpretar de manera cualitativa el comportamiento de estabilidad de la emulsión primaria, donde radica en definitiva la estabilidad completa del sistema, dado que una disminución o incremento del volumen de la emulsión primaria debe ser interpretado como falta de estabilidad del sistema.

4.2 Estabilidad del sistema en función del transportador Cyanex 272

El objetivo de este estudio es obtener una emulsión primaria estable durante el período de contacto de 15 min entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación, cuando se utilizan diferentes concentraciones de agente extractante o transportador en la fase membrana. Se pretende determinar cómo influye la posible reacción del extractante con algún ion lantánido específico en la estabilidad de la emulsión, dado que cuando se produce la reacción interfacial entre el extractante y los iones, se provoca la variación de las concentraciones de las especies, tanto en el seno de las fases como en la interfase, lo que conduce a la alteración de las condiciones del sistema que a su vez produciría algún grado de desestabilización. Además, se intenta encontrar una relación matemática que permita estimar la cantidad de SPAN 80 que debe ser adicionada en función de la concentración de extractante Cyanex 272 utilizada. En todos los experimentos se utilizaron 75 mL de emulsión primaria inicial y se determinaron los volúmenes finales de esta emulsión cargada. Las condiciones experimentales que permanecieron constantes se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración de especies en la fase acuosa de alimentación.

Lantánido total (III) (f.a.e) (Pr(III) + Nd(III)) proporción 1:1	1,0	mM
Ácido 3-cloropropiónico (f.a.e)	0,2	M
pH (f.a.e)	4	
Ácido clorhídrico (f.a.i.)	1	M

- (f.a.e): fase acuosa externa
- (f.a.i): fase acuosa interna

En las tablas 3, 4 y 5 se muestran los volúmenes de emulsión primaria cargada obtenidos luego del contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación cuando se utilizaron concentraciones de 1,25, 2,50 y 5,00 mM de Cyanex 272, respectivamente.

Tabla 3. [Cyanex 272]
1,25 mM

V _{E.P.} Cargada	[SPAN 80]
mL	% p/v
73,00	0,15
73,50	0,20
74,00	0,25

Tabla 4. [Cyanex 272]
2,50 mM

V _{E.P.} Cargada	[SPAN 80]
mL	% p/v
74,25	0,30
75,25	0,35
75,00	0,40
76,00	0,45
76,00	0,50
77,25	0,55
77,25	0,60

Tabla 5. [Cyanex 272]
5,00 mM

V _{E.P.} Cargada	[SPAN 80]
mL	% p/v
74,00	0,40

En la medición de la fase emulsión primaria cargada final se consideró como margen de pérdida un volumen de 1 mL, a causa del trasvasije de la emulsión desde el reactor de contacto hacia la probeta de medición. En consecuencia, emulsiones finales cuyos volúmenes estuvieron entre 74 y 75 mL fueron consideradas estables. Así, para concentraciones de Cyanex de 1,25, 2,50 y 5,00 mM se requirieron concentraciones de SPAN 80 de 0,25, 0,30 y 0,40 % p/v, respectivamente. A medida que la concentración de Cyanex 272 crece se requiere de una mayor cantidad de SPAN 80 para mantener estable el sistema.

Una forma adicional de presentar los resultados permite determinar el efecto del exceso o carencia de tensoactivo en el volumen final de emulsión primaria cargada. Los mismos resultados de la Tabla 4 se presentan en la Figura 17, donde se observa la relación existente entre el volumen de emulsión primaria cargada y la concentración de SPAN 80 cuando la concentración de extractante Cyanex 272 es de 2,50 mM.

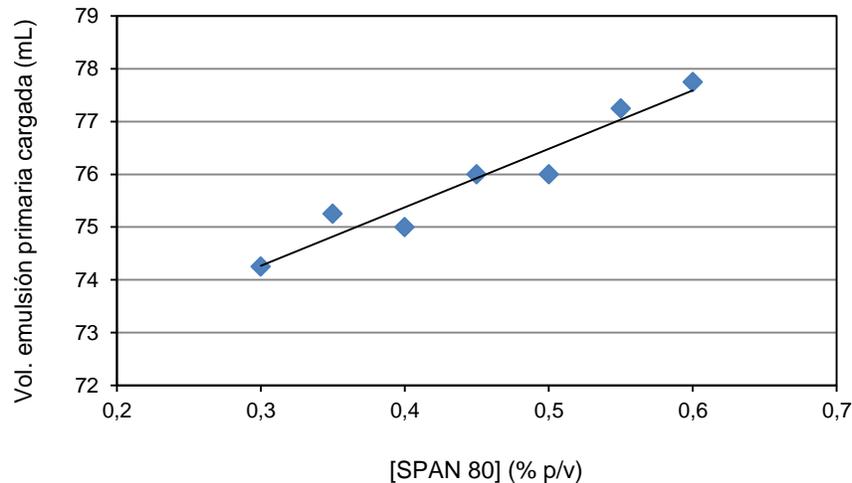


Figura 17. Relación entre el volumen de la fase orgánica cargada vs la concentración de SPAN 80.

En la Figura 17, se advierte claramente que existe una relación lineal creciente entre el volumen de emulsión primaria cargada obtenido y la concentración de SPAN 80 en la fase membrana, donde se observa que a concentraciones superiores a 0,3 %p/v del agente tensoactivo, se produce el fenómeno de “swelling” o hinchamiento de la emulsión primaria²⁸. Dicho fenómeno se interpreta mediante la existencia de la incorporación de solución desde la fase acuosa de alimentación externa hacia la emulsión primaria debido al exceso en concentración del agente tensoactivo en el sistema. Este exceso de tensoactivo induce a la formación de mayor área interfacial, la que se ve facilitada por la agitación mecánica otorgada por el impulsor y las colisiones entre los glóbulos de emulsión. Este efecto de “swelling” provoca la generación de una fase acuosa interna contaminada, al momento de provocar la ruptura de la emulsión primaria cargada para recuperar la solución rica en especies transportadas, con todos los elementos que se encuentran en la fase acuosa externa²⁹.

Una selección de los datos anteriores, que incluye sólo aquellos que permiten obtener una emulsión estable, se presentan en la Figura 18, los que muestran gráficamente la relación que existe entre la concentración de SPAN 80 y del agente transportador Cyanex 272 para la obtención de una emulsión estable.

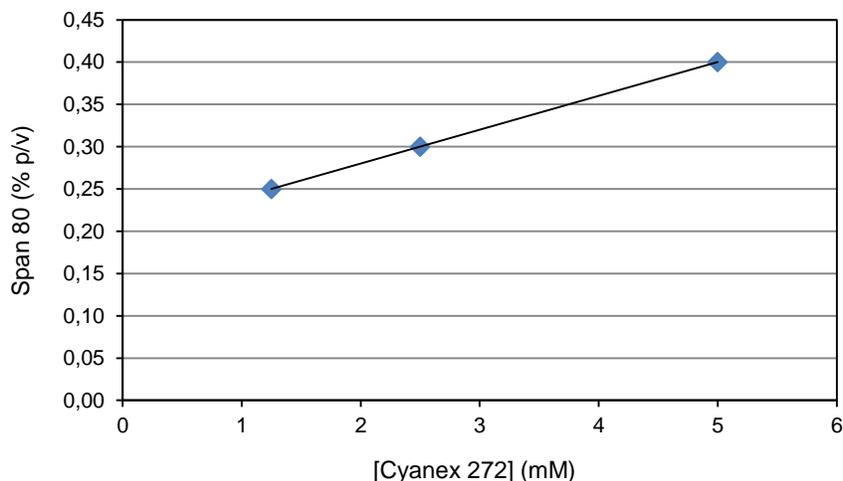


Figura 18. Relación entre la concentración de Cyanex 272 y la concentración de SPAN 80 para obtener una emulsión primaria estable.

A partir de los datos experimentales presentados en la Figura 18, se puede dar cuenta de la relación lineal que existe entre las concentraciones del tensoactivo SPAN 80 y del extractante CYANEX 272 para mantener la estabilidad del sistema. Se observa que a medida que aumenta la concentración del agente extractante en la fase membrana, la concentración de SPAN 80 necesaria para conseguir la estabilidad del sistema también se incrementa y de forma aproximadamente lineal en el rango estudiado. Este comportamiento es esperado dado que a medida que el extractante va reaccionando con los iones lantánidos de la fase acuosa externa se generan sitios vacíos en la interfase que deben ser ocupados por moléculas adicionales del tensoactivo SPAN 80.

La correlación matemática de los resultados presentados en la Figura 18, obtenida por regresión lineal, está dada por la Ecuación 7. Esta expresión es de mucha utilidad porque permite determinar la concentración de SPAN 80 necesaria que debe agregarse para obtener un sistema emulsionado estable. Cabe hacer notar que dicha ecuación sólo es válida cuando la concentración del extractante Cyanex 272 varía entre 1,25 y 5,00 mM y para una concentración de iones lantánidos de 1 mM.

$$[\text{SPAN 80}] = 0,04 \cdot [\text{Cyanex 272}] + 0,2 \quad (7)$$

Donde:

[SPAN 80]: Concentración de agente tensoactivo medido en $\% \frac{p}{v}$

[Cyanex 272]: Concentración del agente extractante medido en mM

Adicionalmente, se estudió la dependencia de la concentración de SPAN 80 en función de la concentración de los iones lantánidos en la fase acuosa externa y de la variación de la concentración de Cyanex 272 en la fase orgánica, para obtener una emulsión doble estable. El objetivo fue encontrar una relación matemática que diera cuenta de la concentración requerida de SPAN 80 para obtener un sistema estable cuando se utilizan distintas concentraciones de especies en las diferentes fases. Este resultado se presenta en la Ecuación 8.

$$[\text{SPAN 80}] = 0,11827 + 0,0388 \cdot [\text{CYANEX 272}] + 0,0796 \cdot [\text{Ln}^{+3}] \quad (8)$$

Donde:

[SPAN 80]: Concentración de tensoactivo medido en $\% \frac{p}{v}$

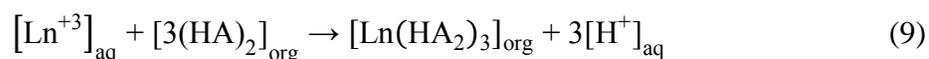
[Cyanex 272]: Concentración de extractante medido en mM

$[\text{Ln}^{+3}]$: Concentración de iones de tierra rara en la fase acuosa externa medidos en mM

Esta ecuación general da cuenta de la relación matemática existente entre la concentración de tensoactivo y las concentraciones de los iones lantánidos, en la fase acuosa externa, y del extractante Cyanex 272, en la fase membrana. El rango de validez de la Ecuación 8 está dado para concentraciones de Cyanex 272 entre 1,25 y 5,00 mM y para el elemento lantánido o suma de lantánidos entre 0,50 y 2,00 mM. Debido a que los términos de esta ecuación poseen coeficientes positivos se determina que a medida que crecen las concentraciones de Cyanex 272 y de lantánido total se requiere mayor cantidad de agente estabilizante tensoactivo. Este comportamiento se debería al aumento del número de reacciones de formación de complejo a medida que las concentraciones de las especies

reaccionantes es más alta, provocando que la cantidad de sitios disponibles en la interfase se incremente proporcionalmente. Estos sitios libres generados deben ser ocupados por moléculas adicionales de agente tensoactivo para mantener la estabilidad de la doble emulsión.

Múltiples estudios previos de extracción de iones lantánidos mediante extractantes organofosforados han informado que la ecuación general, que rige dicha reacción interfacial, posee una estequiometría de 1:3, lantánido en relación al dímero de extractante, tal como se describe en la Ecuación 9³⁰.



Esta Ecuación 9 indica que cada vez que hay extracción de un ion lantánido se consumen 6 moléculas de extractante Cyanex 272. Este consumo del extractante, que posee una actividad interfacial definida, generaría sitios vacíos en la interfase que a su vez contribuye a la desestabilización de la emulsión. Con el objeto de evitar este efecto debe adicionarse una cantidad de tensoactivo SPAN 80 que compense esta carencia generada.

Una forma complementaria de mostrar los resultados obtenidos, dados por la Ecuación 8, es mediante la superficie de respuesta de la concentración de SPAN 80 en función de las concentraciones de Cyanex 272 y de iones lantánidos.

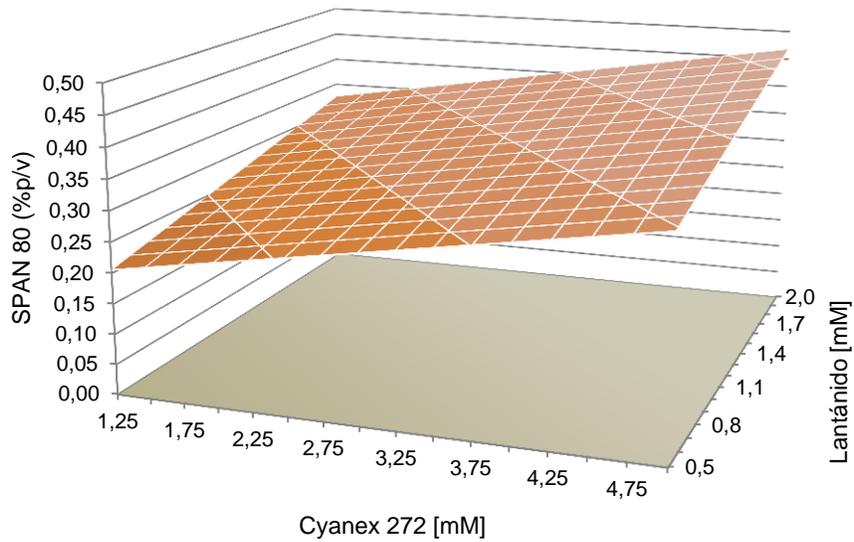


Figura 19. Superficie de respuesta de la concentración necesaria de SPAN 80 para estabilizar el sistema en función de las concentraciones de Cyanex 272 y de ion lantánido.

La Figura 19 indica que la superficie de respuesta corresponde a un plano con inclinación creciente con respecto al incremento de las concentraciones de extractante Cyanex 272 y de los elementos lantánidos. Dicha inclinación, obtenida tanto en el eje del Cyanex 272 como del lantánido, representa que el grado de dependencia de la concentración de surfactante necesaria en función de ambas especies es aproximadamente similar.

4.2.1 Influencia de la adición de agentes complejantes en la estabilidad de la doble emulsión

Dado que los comportamientos de extracción entre los iones lantánidos son muy similares, particularmente en algunos casos, su separación a partir de una solución acuosa llega a ser muy difícil de lograr mediante extracción por solventes. Como una medida de influir en las constantes de equilibrio, para provocar un efecto de separación entre ellos, en algunos casos se han incluido agentes complejantes en la fase acuosa con el objeto que generen competencia con el extractante. Producto de esta competencia se obtiene un diferencial en la separación de los elementos lantánidos. Se realizó una investigación que se fundamenta en el concepto de la competitividad con el fin de lograr la separación de estos iones mediante el método de las membranas líquidas emulsificadas.

Con la adición de agentes complejantes de tipo orgánico, citrato e imidazol, e inorgánico, yoduro y tiocianato, en la fase acuosa externa, es necesario determinar el posible grado de influencia que producirían estas especies en la estabilidad de la doble emulsión. En la Figura 20 se exponen los resultados experimentales obtenidos, que muestran el porcentaje p/v necesario de SPAN 80 para conseguir una doble emulsión estable, cuando se utilizan 3, 6 y 18 mM del agente complejante. A modo comparativo o de control se incluyó el caso en que no hay presencia de este complejante.

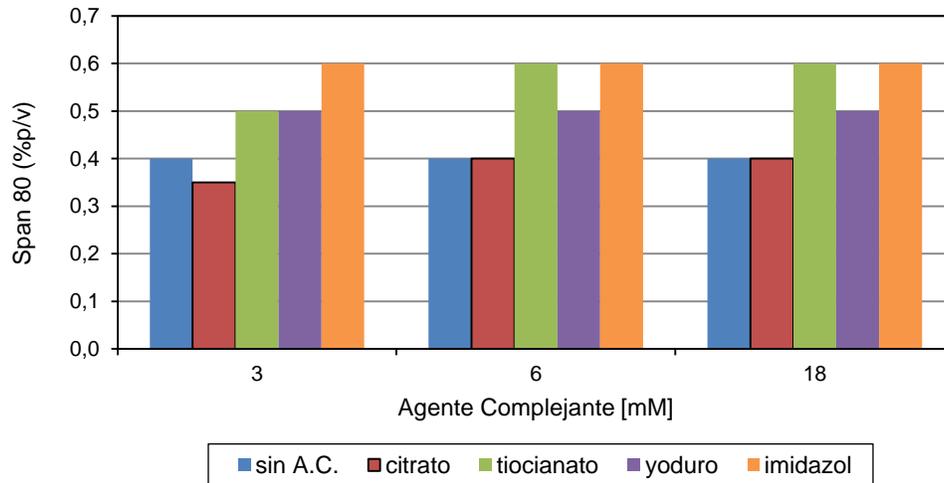


Figura 20. Concentración de SPAN 80 necesaria para obtener un sistema de doble emulsión estable en función de la concentración y el tipo de complejante empleado.

En la Figura 20 se observa que la adición de complejante a la fase acuosa de alimentación produce una influencia significativa en la estabilidad de la doble emulsión, en todos los casos a excepción del citrato.

Las características ácido base de los complejantes y la fuerza iónica que generarían en el medio acuoso externo no son antecedentes suficientes para explicar el comportamiento observado. Por este motivo se incluye la Figura 21, que da cuenta de los porcentajes de extracción logrados de los elementos praseodimio y neodimio en esta serie de experimentos.

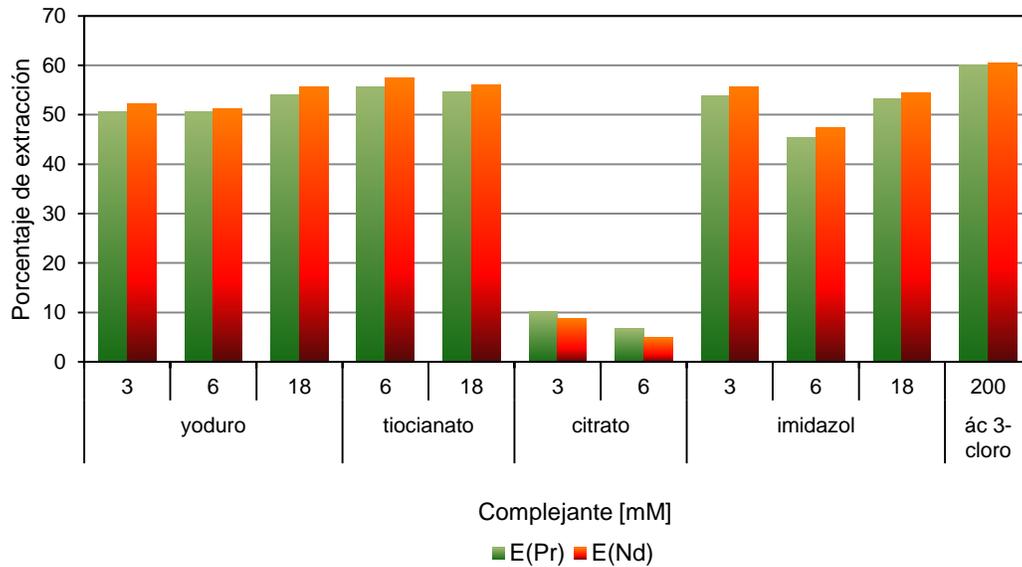


Figura 21. Porcentajes de extracción de los iones praseodimio y neodimio a diferentes concentraciones de los agentes complejantes.

Esta Figura 21 indica que la presencia de los complejantes yoduro, tiocianato e imidazol no producen un efecto muy relevante en el porcentaje de extracción de ambos elementos a diferencia del citrato. Este resultado permite deducir que cuando se genera extracción similar al caso de referencia (únicamente ácido 3-cloropropiónico) se produce un incremento en la fuerza iónica en la interfase y como resultado se requiere una cantidad mayor de agente surfactante SPAN 80 para estabilizar el sistema de doble emulsión. En el caso del complejante citrato se obtuvo un porcentaje de extracción considerablemente menor, lo que indica que se forma un complejo mucho más estable que hace disminuir la fuerza iónica del medio acuoso interfacial.

4.2.2 Influencia de la adición de un co-extractante en la estabilidad de la doble emulsión

Así como fue descrito en la sección 4.2.1, se intentó influir en la extracción de los elementos lantánidos mediante la adición de agentes complejantes en la fase acuosa externa de alimentación. En este caso se estudió el posible efecto sinérgico que produciría, en la extracción y transferencia de los iones lantánidos, la adición de una especie co-extractante a la fase membrana. Este tipo de reactivos se han empleado en otras metodologías, como en la extracción por solventes con el fin de potenciar la separación y concentración de elementos de tierras raras y otro tipo de especies químicas disueltas en un medio acuoso^{31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38}. En esta serie de experimentos se utilizaron los co-extractantes tributilfosfato (TBP), entre 3 y 100 mM, y óxido de trioctilfosfina (TOPO), entre 3 y 18 mM, el extractante Cyanex 272 en 5 mM y manteniendo constantes las condiciones descritas en la Tabla 2.

Con el objeto de lograr la formación de una membrana líquida estable para poder observar el efecto sinérgico deseado, es necesario determinar el posible grado de influencia que producirían en la estabilidad de la doble emulsión la incorporación de los agentes co-extractantes a la fase membrana. En la Figura 22 se presentan los resultados experimentales obtenidos, que muestran el porcentaje p/v necesario de SPAN 80 para conseguir una doble emulsión estable. A modo comparativo o de control se incluye el caso en que no están presentes estos co-extractantes.

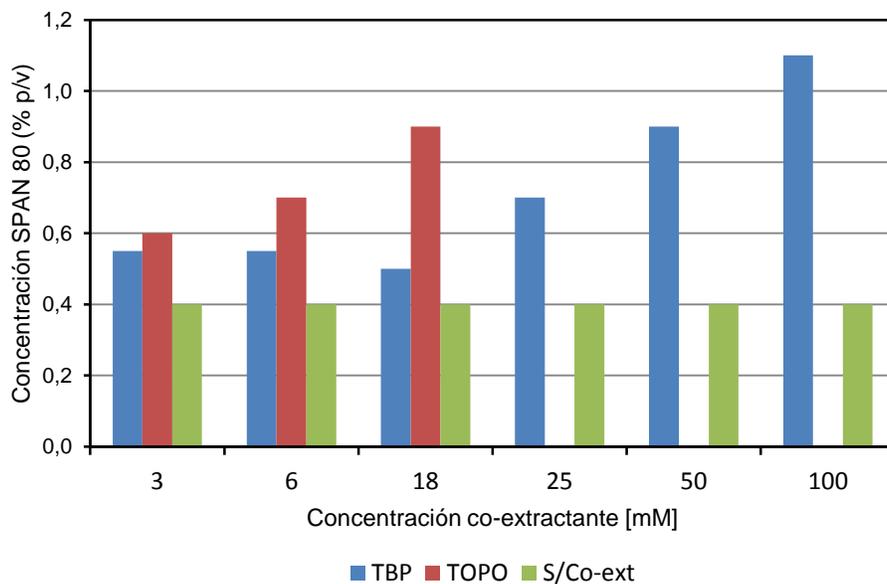


Figura 22. Concentración de SPAN 80 requerida para obtener una doble emulsión estable en presencia de TOPO o TBP como agente co-extractante.

En la Figura 22 se observa que a medida que se incrementa la concentración del agente co-extractante se debe agregar una mayor cantidad de SPAN 80 para mantener la estabilidad de la doble emulsión. Este efecto es mucho más pronunciado en el caso del TOPO donde, a la concentración de 18 mM, se llegó a necesitar más del doble de la cantidad de SPAN 80 en comparación al caso donde no se agrega agente co-extractante.

No es posible explicar el comportamiento observado sólo con los resultados de la Figura 22, por este motivo se incluyen los resultados de extracción de los elementos praseodimio y neodimio logrados en esta serie de experimentos en la Figura 23.

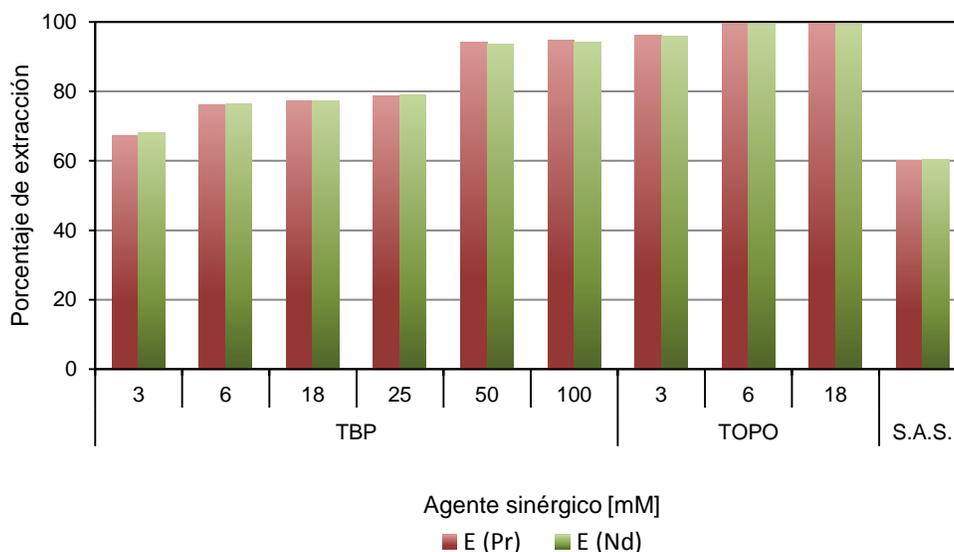


Figura 23. Porcentajes de extracción de los iones praseodimio y neodimio a diferentes concentraciones de los agentes sinérgicos.

En la Figura 23 se observa que a medida que se aumenta la concentración del co-extractante el porcentaje de extracción se incrementa, siendo mayor el efecto al emplear TOPO, ya que con una concentración de 6 mM se logra una extracción prácticamente igual al 100%.

Una comparación de los comportamientos observados de la cantidad de SPAN 80 necesario para mantener la estabilidad, en la Figura 22, y el porcentaje de extracción logrado para los elementos lantánidos, en la Figura 23, muestran una tendencia similar en función del tipo y concentración del co-extractante utilizado. Dicha tendencia se debería a que este tipo de especie química tiene la capacidad de formar parte de los complejos metal-extractante, ayudando a completar su esfera de coordinación. Esta acción produce un grado de extracción mayor y como consecuencia se requiere adicionar más cantidad de agente tensoactivo para compensar el incremento de sitios vacíos generados en la interfase. Es decir, hay que agregar una mayor concentración de agente surfactante para mantener la estabilidad de la doble emulsión.

4.2.3 Influencia de la concentración de HCl en la estabilidad de la doble emulsión

Al igual que en la sección 4.2.3 es necesario determinar la influencia que posee el uso de ácido clorhídrico, contenido en la fase acuosa interna como agente de retroextracción, en la estabilidad de la emulsión doble. Este tipo de electrolito es empleado como agente de retroextracción en la técnica de extracción por solventes³⁹, cuyo fin es regenerar el extractante y recuperar la especie iónica extraída.

La variación del tipo de agente de retroextracción agregado a la fase acuosa interna puede provocar la alteración de las propiedades interfaciales del sistema influyendo en su estabilidad. Por ello, en este estudio se pretende observar la influencia del aumento de la concentración del ácido clorhídrico, entre 0,1 y 1,0 M, en la estabilidad del sistema. Sin embargo, se debe considerar que en esta sección se agregó TOPO como agente co-extractante en la fase membrana, el cual puede provocar un efecto adicional en la estabilidad del sistema, porque es conocido que posee actividad interfacial⁴⁰. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 24, cuando la concentración del ácido clorhídrico se varió entre 0,1 y 1,0 M y se mantuvo constante el co-extractante TOPO en la fase membrana en concentración de 6 mM.

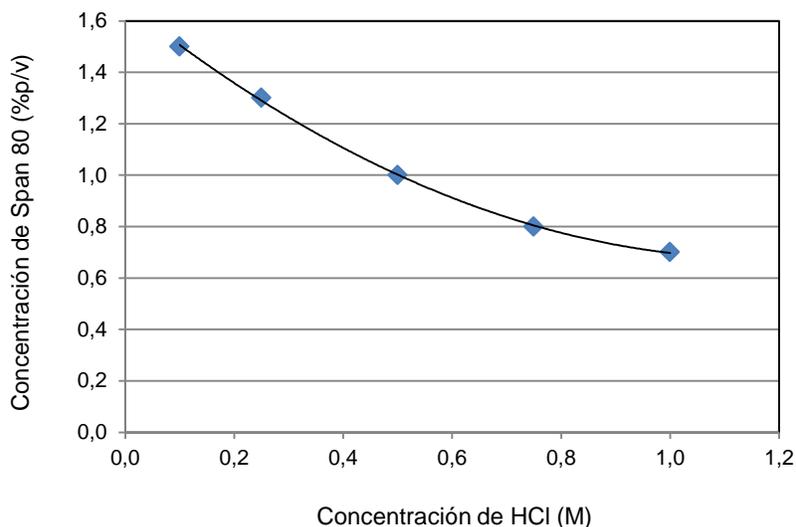


Figura 24. Dependencia de la concentración de SPAN 80 v/s la concentración de ácido clorhídrico en la fase acuosa interna.

En la Figura 24 se observa que la concentración de SPAN 80 necesaria para mantener estable el sistema disminuye a medida que aumenta la concentración del ácido clorhídrico en la fase acuosa interna. Este comportamiento es el contrario al observado en las secciones 4.2.1 y 4.2.2, dado que mientras más consumo de extractante o transportador en la interfase alimentación-membrana se necesitaba una mayor cantidad de estabilizador SPAN 80. En este otro caso se produce la reacción inversa de retroextracción, donde se genera una mayor cantidad de extractante libre y de co-extractante TOPO a medida que se produce más transferencia de iones lantánidos hacia la fase acuosa interna. Este hecho es producto de la ruptura de los complejos en la interfase membrana-fase acuosa interna. Como consecuencia de este efecto se requiere menor cantidad de SPAN 80 a mayor concentración del ácido.

Adicionalmente, algunos autores indican que mientras mayor es la concentración del electrolito o fuerza iónica del medio acuoso, el agente tensoactivo se encuentra más ordenado en la interfase y su efecto estabilizante se vería potenciado⁴¹. Como consecuencia de esto, se requiere de una menor cantidad de tensoactivo a mayor concentración de este electrolito en el medio.

Ambos argumentos, referidos al incremento del grado de retroextracción y que el aumento del grado de ordenamiento del tensoactivo cuando se eleva la concentración del ácido clorhídrico en la fase acuosa interna, son coincidentes y avalan el comportamiento observado.

4.3 Estudio de ruptura de una emulsión W/O aplicando una diferencia de potencial eléctrico

La aplicación de la metodología de las membranas líquidas emulsificadas para separar y concentrar especies químicas requiere de la ruptura de la emulsión primaria cargada una vez finalizado el proceso de extracción y transferencia. Para llevar a cabo esta ruptura se han propuesto diferentes técnicas, tales como la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico, calentamiento, centrifugación, ultrasonido⁴².

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

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes los valores descritos en la Tabla 6 en la preparación de la doble emulsión, mientras que se varió la diferencia de potencial aplicado entre 4,5 y 13,5 kV.

Tabla 6. Condiciones invariables del sistema.

PARÁMETRO	Condición	
	Valor	Unidad
Volumen fase acuosa interna (f.a.i.)	25	mL
Volumen fase orgánica	50	mL
Volumen fase acuosa de alimentación (f.a.a.)	250	mL
Velocidad agitación (E. primaria)	5000	rpm
Tiempo agitación (E. primaria)	4	min
Velocidad agitación (E. secundaria)	~120	rpm
Tiempo agitación (E. secundaria)	15	min
pH fase acuosa de alimentación	4	unidad de pH
Concentración de SPAN 80	0.8	%p/v
Concentración de Cyanex 272	25	mM
Concentración ácido 3-cloropropiónico	0.2	M
Concentración de neodimio (III) en la f.a.a.	0.5	mM
Concentración de ácido clorhídrico en la f.a.i.	1	M

Los resultados del estudio se presentan en la Figura 25, donde se presenta la relación existente entre el volumen de fase acuosa interna obtenido en función de los distintos potenciales eléctricos aplicados.

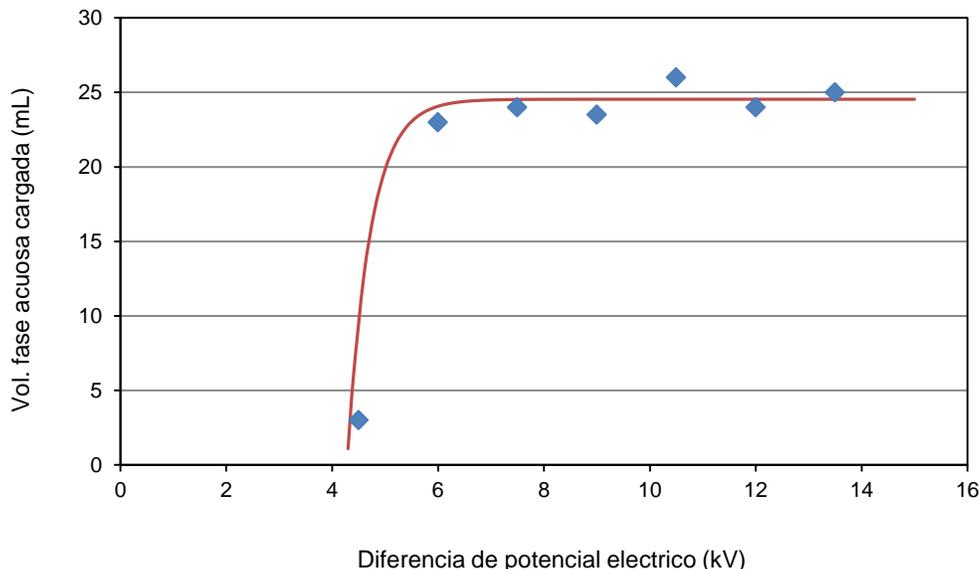


Figura 25. Volumen de fase acuosa de retroextracción obtenido para cada potencial eléctrico aplicado.

En la Figura 25 se presentan los resultados experimentales y la curva de tendencia que los representa. En dicha figura se observa que al aplicar una diferencia de potencial eléctrico de 4.500 volts durante 5 minutos, la ruptura de la emulsión primaria cargada no es eficiente, logrando recuperar sólo 7 mL de los 25 mL originales de fase acuosa interna. Sin embargo, cuando se aplican potenciales iguales o mayores a 6.000 volts, es posible recuperar prácticamente la totalidad de los volúmenes de la fase acuosa interna cargada. La ecuación que da origen a la línea de tendencia de la Figura 25, fue obtenida por regresión entre los voltajes aplicados de 4,5 y 13,5 kV, y está dada por la Ecuación 10, donde $V_{F.A.C.}$ representa el volumen de fase acuosa interna cargada que pudo ser recuperado y ΔV la diferencia de potencial aplicado en kV.

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

Mediante dicha ecuación se puede calcular el volumen de fase acuosa interna cargada obtenida al aplicar una determinada diferencia de potencial eléctrico bajo las condiciones específicas de este estudio.

De acuerdo a los resultados obtenidos se adoptó el valor de 10.500 volts para todos los experimentos de esta memoria de título, dado que es un valor adecuado de voltaje que garantiza la recuperación máxima de la fase acuosa interna, incluso con concentraciones mayores de tensoactivo y agentes co-extractantes.

Dado que en todos los experimentos realizados en esta memoria de título fueron realizados en las mismas condiciones hidrodinámicas de velocidad y tiempo de agitación a temperatura constante es posible suponer que siempre se debió obtener el mismo tamaño de glóbulo y, por lo tanto, una misma área interfacial.

Se puede considerar un modelo que representa el sistema de doble emulsión con reacción química en términos de la energía libre de Gibbs en dos etapas:

- Formación de la emulsión. Dado que el estado inicial está conformado por las fases separadas y el estado final por la emulsión formada, se considera que el cambio en la energía de Gibbs depende de la variación de la entropía y el aumento del área interfacial.
- Reacción química interfacial. Se produce una vez formada la emulsión lo que provoca que el cambio en la energía de Gibbs dependa esta vez de la variación de las especies activas en la interfase. Específicamente en este caso dependería de la concentración del extractante o *carrier* y/o del co-extractante TOPO.

La ecuación de energía libre de Gibbs interfacial (Ecuación 1) considera la variación de entropía, de área interfacial y de especies con actividad interfacial lo que en este caso implica que la entropía y el área pueden considerarse aproximadamente constantes pero no así en el caso del término que implica la variación de especies. Por lo tanto, durante la reacción química la variación de la energía libre de Gibbs interfacial depende del cambio de concentraciones de las especies.

En estas condiciones de trabajo y en ausencia de iones lantánidos, a ser extraídos y transferidos hacia la fase acuosa interna, se debe agregar una cantidad de agente tensoactivo SPAN 80 determinado a modo de valor basal, para compensar la presión de Laplace. Cuando se agregan estos elementos lantánidos se generan diferentes grados de extracción y transferencia provocando una disminución proporcional del extractante o *carrier* en la interfase. Esta carencia genera sitios libres en la interfase que deben ser ocupados por una cantidad de tensoactivo adicional para mantener la estabilidad necesaria del sistema.

Tal como se expresó, en caso que haya carencia de tensoactivo estabilizador debe considerarse que el sistema de doble emulsión no es estable, porque en términos globales de extracción y transferencia de especies iónicas, se produce una baja en el rendimiento de recuperación. En cambio cuando hay exceso de surfactante el producto transferido hacia la fase acuosa interna resulta contaminado. Por lo tanto, la concentración del tensoactivo debe ser muy precisa de manera que los volúmenes inicial y final de la emulsión primaria sean, prácticamente, los mismos.

Cuando existe déficit de tensoactivo que permita dar estabilidad suficiente a la doble emulsión la interfase se encuentra debilitada derivando en su ruptura. Dicha ruptura es proporcional a la carencia en concentración del agente estabilizante. En este caso predominaría el mecanismo de coalescencia de las gotitas, donde se produce el adelgazamiento y posterior ruptura del *film* interfacial que las separa provocando la fusión de las gotas, el crecimiento de su tamaño y derivando en diferentes grados de separación de fases.

En caso de que exista un exceso de tensoactivo la colisión y deformación de los glóbulos de emulsión primaria, producto de factores hidrodinámicos, conducen al hinchamiento de la doble emulsión. En este caso, el sistema se encuentra en un estado inestable debido al exceso de tensoactivo agregado, donde la manera de lograr la estabilidad es mediante el incremento del área interfacial. Algunos de los mecanismos que dan cuenta de este aumento de área, donde fase acuosa externa es atrapada como nuevos glóbulos de fase acuosa dentro de la emulsión primaria, son descritos como:

- Colisión de múltiples cuerpos, donde al menos cuatro glóbulos de emulsión primaria deben entrar en contacto atrapando entre ellos fluido de la fase acuosa externa.
- Colisión entre dos cuerpos, este mecanismo consiste en el encapsulamiento del film de fase acuosa externa durante la colisión de dos glóbulos de emulsión primaria.
- Deformación del glóbulo de emulsión w/o, donde su interfase externa desarrolla una superficie cóncava debido a la presencia de exceso del agente tensoactivo. De esta manera, la fluctuación en la presión o en la acción de la fuerza de cizalla provocaría que parte del fluido de fase continua de alimentación quede atrapado en forma de gotitas en la fase membrana²⁹.

Teniendo en cuenta estos efectos referidos a que no es deseable una ruptura parcial o total o un hinchamiento de la emulsión primaria, debe considerarse la adición de una cantidad muy precisa del agente tensoactivo estabilizador, dado que se requiere un mínimo basal para la estabilidad propia del sistema emulsionado y un adicional para compensar el efecto de la reacción química interfacial.

5 CONCLUSIONES

- Se determinó que la obtención de un sistema de membranas líquidas emulsificadas apropiada, para la extracción y transferencia de iones lantánidos, requiere de la adición de una cantidad muy precisa de agente tensoactivo SPAN 80. Se considera que esta membrana líquida es adecuada cuando los volúmenes de emulsión primaria inicial y final son prácticamente invariables.
- Al agregar agentes complejantes en la fase acuosa externa, la estabilidad del sistema cambia según el tipo y concentración de la especie utilizada, donde la concentración de tensoactivo que se debe agregar es de 0,6 %p/v cuando se emplea tiocianato o imidazol en el rango de concentraciones entre 3 y 18 mM, en cambio disminuye a 0,5 %p/v cuando se incorpora yoduro y a 0,4 %p/v con citrato.
- Cuando se varió la concentración del extractante Cyanex 272 entre 1,25 y 5,00 mM, se observó que la cantidad óptima del tensoactivo SPAN 80 aumentó desde 0,25 a 0,40 %p/v.
- Al variar la concentración del co-extractante TOPO desde 3 a 18 mM en la fase membrana, la concentración del agente emulsificante aumenta desde 0,60 a 0,90 %p/v, en cambio, al variar la concentración de TBP entre 3 y 50 mM, la concentración de SPAN 80 aumenta desde 0,55 a 0,90 %p/v.
- Cuando se compara la concentración de SPAN 80 necesaria para mantener la estabilidad del sistema cuando se utiliza sólo el extractante Cyanex 272 o acompañado por los co-extractantes TOPO o TBP en la fase membrana, se determina que la presencia de estos co-extractantes requiere de una cantidad mayor de agente tensoactivo. Además, entre ambos co-extractantes, el TOPO provoca una mayor demanda de tensoactivo SPAN 80.

- Al variar la concentración del agente de retroextracción ácido clorhídrico en la fase acuosa interna, en presencia de TOPO 6 mM como agente co-extractante, se observó que la cantidad necesaria de emulsificante SPAN 80 para preservar la estabilidad del sistema disminuyó desde 1,5 a 0,7 %p/v cuando la concentración de ácido se incrementó de 0,1 a 1,0 M.
- Mediante análisis de los resultados se obtuvo una correlación matemática y la correspondiente superficie de respuesta que da cuenta de la dependencia de la concentración de SPAN 80, necesaria para estabilizar el sistema, en función de las concentraciones del extractante Cyanex 272 a la fase membrana y de los iones lantánidos agregados a la fase acuosa externa.
- Se determinó que se debe aplicar un voltaje de 10,5 kV para romper la emulsión primaria cargada y recuperar de manera efectiva la fase acuosa interna cargada con los iones lantánidos transferidos.
- Se determinó en términos de la energía libre de Gibbs, que en este tipo de sistemas dispersos se debe compensar el efecto de la inestabilidad provocada por la formación de la emulsión, la cual se relaciona con el aumento de la presión de Laplace y del incremento del área interfacial, mediante la adición de una determinada cantidad de agente tensoactivo. Además, cuando se producen reacciones químicas interfaciales de extracción y transferencia se requiere de una cantidad adicional de tensoactivo para mantener estable el sistema.
- De acuerdo a los objetivos planteados en esta memoria de título, que abarca el estudio de la estabilidad del sistema de emulsiones durante la extracción y separación de iones lantánidos bajo condiciones determinadas de temperatura, tiempo y factores hidrodinámicos, se da cuenta de la influencia significativa de las reacciones químicas en la estabilidad de la emulsión primaria, cuyo efecto se hace evidente de los resultados obtenidos en cada una de las secciones realizadas.

6 BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ ADAMSON A. W., 1990. *Physical Chemistry of Surface*. 5ª ed. Los Angeles, California, John Wiley & Sons, Inc. 777p.
- ² BIRDI K. S., 2003. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 2ª ed. New York, CRC Press LLC, 774p.
- ³ McCLEMENTS D. J., 1999. *Food Emulsions. Principles, Practice, and Techniques*. Boca Raton, Fla; London CRC Press, 378p. (CRC series in contemporary food science).
- ⁴ MIRTALLO J., DASTA J., KLEINSCHMIDT K., et al., 2010. *State of the art review: Intravenous fat emulsions: Current applications, safety profile, and clinical implications*. The Annals of pharmacotherapy 44(4):688-700.
- ⁵ MIHOV R., NIKOVSKA Kr., NENOV N., SLAVCHEV A., 2012. Evaluation of mayonnaise-like food emulsions with extracts herbs and spices. *Nutrition and Food Science* 24(3): 191-199.
- ⁶ KULKARNI P., MAHAJANI V., 2002. *Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions*. Journal of Membrane Science 201: 123-135.
- ⁷ LEVINE I. N., 2004. *Fisicoquímica*. 5ª ed. Madrid, Mc GRAW-HILL Vol.1 513p.
- ⁸ KLAPPER M., NENOV S., HASCHICK R., et al. 2008, *Oil-in-oil emulsions: a unique tool for the formation of polymer nanoparticles*. Accounts of chemical research 41(9): 1190-1201.
- ⁹ BENICHOU A., ASERIN A., GARTI N., 2004. *Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters*. Advances in colloid and interface science 108-109: 29-41.
- ¹⁰ TADROS T. F., 2009. *Emulsion Science and Technology: A General Introduction* EN: Emulsion Science and Technology, John Wiley & Sons. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. pp.1-56.
- ¹¹ AHMAD A. L., KUSUMASTUTI A., DEREK C. J. C., OOI B. S., 2011. *Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization*. Chemical Engineering Journal 171: 870-882.

-
- ¹² CHAKRABORTY M., BHATTACHARYA C., DATTA S., 2010. *Emulsion Liquid Membranes: Definitions and Classification Theories, Module Design, Applications, New Directions and Perspectives*. En: KISLIK, V, S., ELSEVIER, 141-199.
- ¹³ AHMAD A. L., KUSUMASTUTI A., DEREK C. J. C., OOI B. S., 2012. *Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability*. *Desalination* 287: 30-34.
- ¹⁴ SAPEI L., NAQVI M., ROUSSEAU D., 2012. *Stability and release properties of double emulsions for food applications*. *Food Hydrocolloids* 27(2):316-323.
- ¹⁵ AR2I COMPANY. *WPE Technology: Aqueous Emulsions Manufacturing*. 2013. [en línea] http://www.pharmaceutical-business-review.com/suppliers/ar2i_liquid_handling_laboratory_material/products/wpe_technology [consulta: 31 mayo 2013].
- ¹⁶ KAHORI I., TAICHI H., YOSUKE I., 2013. *Oil-in-Water Emulsion Sunscreen Cosmetic*. European Patent Office JP 2013091625.
- ¹⁷ VAN OSS C., CHAUDHURY M., GOOD R., 1988. *Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems*. *Chemical Reviews* 88(6): 927-941.
- ¹⁸ BIBETTE J., LEAL CALDEON F., POULIN P., 1999. *Emulsions: basic principles*. *Report on Progress in Physics* 62: 969-1033.
- ¹⁹ CHAKRABORTY M., BHATTACHARYA C., DATTA S., 2004. *Study of the stability of W/O/W-Type Emulsion During the Extraction of Nickel via Emulsion Liquid Membrane*. *Separation Science and Technology* 39(11): 2609-2625.
- ²⁰ LEE S., HYUN K., 2010, *Development of an emulsion liquid membrane system for separation of acetic acid from succinic acid*. *Journal of Membrane Science* 350(1-2): 333-339.
- ²¹ VALENZUELA F., ARANEDA C., VARGAS F., BASUALTO C., SAPAG J., 2009. *Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage*. *Chemical Engineering Research and Design* 87: 102-108.
- ²² DRAXLER J. and MARR R., 1986. *Emulsion Liquid Membranes Part I: Phenomenon and industrial application*. *Chemical Engineering Processing: Process Intensification* 20: 319-329.

-
- ²³ PEUG W., JIAO H., SHI H. XU C., 2012. *The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions.* Desalination 86: 372-378.
- ²⁴ GAMEIRO M. L. F., BENTO P., ISMAEL M. R. C., REIS M. T. A., CARVALHO J. M. R., 2007. *Extraction of cooper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54.* Journal of Membrane Science 293: 151-160.
- ²⁵ ALAGURAJ M., PALANIVELU K., VELAN M., 2009. *Removal of Cu(II) using emulsion liquid membranes.* International Journal of ChemTech Research 1(3): 722-726.
- ²⁶ KUMBASAR R. A., 2008. *Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant.* Separation and Purification Technology 64(1): 56-62.
- ²⁷ GUPTA C. K. AND KRISHNAMURTHY N., 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths.* Boca Raton, Fla; London CRC Press, 484p.
- ²⁸ YAN J., PAL R., 2001. *Osmotic swelling behavior of globules of W/O/W emulsion liquid membranes.* Journal of Membrane Science 190: 79-91.
- ²⁹ YAN J., PAL R., 2003. *Isotonic swelling behavior of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions.* Journal of Membrane Science 213: 1-12.
- ³⁰ BASUALTO C., VALENZUELA F., MOLINA L., MUÑOZ J. P., FUENTES E. and SAPAG J., 2013. *Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants.* Journal of the Chilean Chemical Society. 58(2): 1785-1789.
- ³¹ WANG X., LI W., MENG S., LI D., 2006. *The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81: 761-766.
- ³² REDDY M., LUXMI VARMA R., RAMAMOCHAN T., 1998. *Cyanex 923 as an extractant for trivalent lanthanides and yttrium.* Solvent Extraction and Ion Exchange 16(3): 795-812.
- ³³ PANDA N., DEVI N., SUJATA M., 2012. *Solvent extraction of neodymium(III) from acidic nitrate medium using Cyanex 921 in kerosene.* Journal of Rare Earths 30(8): 794-797.

-
- ³⁴ KUMBASAR R. A., 2009. *Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier*. Separation and Purification Technology 68: 208-215.
- ³⁵ ALLAL K. M., HAUCHARD D., STAMBOULI M., PAREAU D., DURAND G. 1997. *Solvent extraction of titanium by tributylphosphate, trioctylphosphine oxide and decanol from chloride media*. Hydrometallurgy 45(1-2): 113-128.
- ³⁶ EL DESSOUKY S. I., EL-NADI Y. A., AHMED I. M., SAAD E. A., DAOUD J. A. 2008. *Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III), Cd(II) using tributyl phosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium*. Chemical Engineering and Processing 47: 177-183.
- ³⁷ ABDELAZIZ Y., MOHAMED Y., ABDELMONEM N., KARAMELDIM A., 2012. *Studies on Membrane Stability for Recovery of Uranium from Waste Solution by Liquid Emulsion Membrane (LEM)*. Journal of American Science 8(12): 1292-1297.
- ³⁸ KUMBASAR R. A., 2009. *Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant*. Journal of Hazardous Materials 167: 1141-1147.
- ³⁹ MUÑOZ J. P., 2011. *Separación de Lantano (III), Cerio (III), Praseodimio (III) y Neodimio (III) mediante extracción por solventes utilizando extractantes organofosforados*. Memoria para optar al título de Químico 66 pg.
- ⁴⁰ PROCHASKA K., WALCZAK M., STASZAC K., 2002. *Estimation of trioctylphosphine oxide (TOPO) diffusion coefficients by dynamic adsorption measurements in model extraction systems*. Journal of Colloid and Interface Science 248(1): 143-148.
- ⁴¹ PAWLIK A., COX P. W., NORTON I. T., 2010. *Food grade duplex emulsions designed and stabilized with different osmotic pressures*. Journal of Colloid and Interface Science 352: 59-67.
- ⁴² OTHMAN N., GOTO M., MAT H., 2004. *Liquid Membrane Technology for Precious Metals Recovery from Industrial Waste*. En: REGIONALI SYMPOSIUM on Membrane Science and Technology del 21 al 25 de Abril del 2004, Puteri Pan Pacific Hotel, Johor Bahru, Johor, Malaysia. 16 pp.