



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

Departamento de Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química.

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia.

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE QUIMICO

JUAN PABLO MUÑOZ MUÑOZ

“SEPARACION DE LANTANO (III), CERIO (III), PRASEODIMIO (III)
Y NEODIMIO (III) MEDIANTE EXTRACCION POR SOLVENTES
UTILIZANDO EXTRACTANTES ORGANOFOSFORADOS”

DIRECTORES DE MEMORIA:

Dr. CARLOS BASUALTO

Dr. EDWAR FUENTES

PROFESOR PATROCINANTE:

Dr. CARLOS BASUALTO

2011

CIRCULACION RESTRINGIDA 2011-2013

*Es cierto, no recuerdo la voz de mi padre,
es cierto, no la recuerdo diciendo mi nombre.*

*Ni los primeros días del 87,
ni al Papa, ni a Commando, ni a mí.*

*Con el tiempo olvide mi primer amor,
con el tiempo olvide el rencor.*

*Pero no se me han borrado los poblados y ciudades,
de un viaje que de niño emprendí.*

Y si hay un camino, hay un túnel también.

Y si hay un destino, lo borré para hacerlo otra vez.

Matías Cena

**A mi madre por su esfuerzo,
amor, paciencia y dedicación.**

Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N°1100201.

AGRADECIMIENTOS

- A mi madre por su amor, entrega y apoyo desde el primer día de mi vida. Por enseñarme a nunca claudicar hasta cumplir mis sueños y por ser mi mejor amiga siempre. Te amo profundamente mamá.
- A mis tatas Mercedes y Miguel, por el apoyo y el cariño que siempre me brindaron. Sin ustedes, este escrito probablemente no hubiese existido. Los recordaré por siempre.
- A mis abuelitos, que ya no están, pero que sé que han estado conmigo siempre en este proceso, y a toda mi familia por su incondicional apoyo a la distancia.
- A mi profesor guía Carlos Basualto, persona de la que he aprendido mucho tanto en lo académico como en lo personal. Agradezco su confianza, paciencia y su ayuda invaluable en todo este proceso. Le deseo lo mejor en todo lo que venga.
- A los profesores que conforman el Laboratorio de Operaciones Unitarias: Fernando Valenzuela, Jaime Sapag y Cristian Tapia por todo el apoyo brindado en esta etapa.
- Al profesor Edwar Fuentes por su ayuda y disposición para el desarrollo de esta memoria.
- Y a todos los profesores que me formaron, enseñaron y orientaron durante esta carrera.
- A don Eduardo Ibáñez por ser un excelente amigo, por siempre brindar una sonrisa y por ser un ejemplo para todos de esfuerzo y optimismo. Éxito en todo lo que se proponga a futuro.
- A mis compañeros y amigos que conocí en mi estadía en el laboratorio: Luis Pablo Abarca, Claudio Araneda, Izaskun Caro, Carolina Cuadros, Viviana Ide, Nicolás Luis, Andrés Morales, Tamara Morales, Natalia Narváez, Leonor Salamanca, Paula Savé, Victoria Toledo y muy en especial a Génesis Paredes, mi compañera del “Team Raros”, por ser una gran amiga y confidente. Gracias a todos por formar un gran grupo de trabajo y por ser excelentes personas. Les deseo lo mejor en todos sus proyectos.
- A mis amigos de universidad Andrea Valdés, Julián Astudillo, Claudio Barrientos y Alan Cabrera, por todo lo bueno y lo malo que compartimos en todos estos años. Personas a las que estimo mucho y les deseo el mayor de los éxitos en todos sus proyectos a futuro.
- A mis amigos de siempre: Gissela Gutiérrez, Iván Gutiérrez, Diego Jofré, Nicolás Preuss, Nicolás Ramos y Julio Vera, por apoyarme en todo momento y por los tremendos carretes que hemos compartido. Aguante!

TABLA DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCION	1
2	OBJETIVOS	8
2.1	Objetivo General	8
2.2	Objetivos Específicos	8
3	PARTE EXPERIMENTAL	9
3.1	Reactivos y Equipos	9
3.1.1	Reactivos Orgánicos.....	9
3.1.2	Reactivos Inorgánicos	12
3.1.3	Equipos.....	13
3.2	Procedimiento Experimental	14
3.2.1	Técnica colorimétrica de cuantificación del Arsenazo III	14
3.2.2	Técnica ICP-MS.....	14
3.2.3	Experimentos de extracción y retroextracción.	15
3.2.4	Diseño estadístico de experimentos	16
3.2.5	Experimentos de separación.....	16
3.2.6	Experimentos cinéticos de extracción y retroextracción.....	17
4	RESULTADOS Y DISCUSION	18
4.1	Marco Teórico de Extracción y Retroextracción.....	18
4.1.1	Equilibrio de Extracción	18
4.1.2	Equilibrio de Retroextracción	20
4.1.3	Cinética de Extracción	21
4.1.4	Cinética de Retroextracción	22
4.2	Especiación Química de ETR.....	23
4.3	Extracción individual de ETR mediante extractantes organofosforados.	25
4.3.1	Efecto de la concentración de extractante en la fase orgánica.	26
4.3.2	Efecto del pH de la solución acuosa de alimentación.	28
4.3.3	Efecto de la concentración inicial de ión metálico en la fase acuosa.....	31
4.3.4	Equilibrio de Extracción.	32
4.4	Retroextracción individual de ETR utilizando soluciones de H ₂ SO ₄	34
4.5	Optimización de parámetros que afectan la extracción.....	37

4.6	Separación de los iones de los ETR.	42
4.7	Cinética de extracción y retroextracción	47
4.7.1	Cinética de extracción	47
4.7.2	Cinética de retroextracción	49
4.7.3	Separación de los iones de los ETR mediante propiedades cinéticas.	51
5	CONCLUSIONES	53
6	BIBLIOGRAFIA	55
	ANEXO: RESULTADOS DISEÑO ESTADISTICO DE EXPERIMENTOS.	59

RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió la extracción y separación de lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III) mediante extracción por solventes utilizando como agentes transportadores los extractantes comerciales D2EHPA, PC88A, LIX 272 y CYANEX 301.

El análisis de las curvas de especiación química de los elementos tierras raras (ETR) en fase acuosa en función del pH permiten establecer que en el rango de pH de trabajo los iones de La, Ce y Pr se encuentran principalmente como iones complejados con nitrato. Sin embargo, entre pH 1 y 2 se presenta una competencia con la especie ETR-sulfato. Debido a que el ión nitrato presenta un poder ligante muy débil, en la práctica es posible considerar que los iones ETR se encuentran como especies libres cuando se presenta una competencia frente a un ligante más fuerte, tal como sería en el caso de los extractantes organofosforados, mientras que, la especie ETR-sulfato sería la única especie que podría interferir en la extracción de los iones de ETR.

Los experimentos de extracción por solventes realizados entre cada uno de los iones metálicos de ETR con cada uno de los extractantes propuestos, se llevaron a cabo considerando las siguientes variables que afectan al proceso: la concentración de cada uno de los extractantes en la fase orgánica, de cada ión metálico presente en la fase acuosa y el pH de la solución acuosa de alimentación.

Un análisis de los resultados obtenidos para la variación en la concentración de extractante indicó que, los valores más altos de extracción se logran cuando se utilizan 40 mM. Los resultados varían dependiendo del ión metálico observándose siempre las mayores extracciones para Pr, y en menor grado consecutivo Nd, Ce y La.

Los resultados obtenidos para la variación de pH inicial indicaron que, en general, el porcentaje de extracción se incrementa con el aumento del pH inicial de la solución acuosa de alimentación en todos los experimentos realizados. En el caso de los extractantes D2EHPA y PC88A se alcanzaron extracciones sin una distinción práctica entre cada uno de los iones ETR. Mientras que, en el caso de los extractantes LIX 272 y CYANEX 301 se observó que hay diferenciación clara en el grado de extracción para los distintos ETR.

Los resultados obtenidos para la variación en la concentración de ión metálico inicial permitieron aseverar que, en general, el grado de extracción disminuye con el incremento de la concentración de ión metálico en la solución de alimentación inicial para los cuatro extractantes estudiados.

Los experimentos de retroextracción de los iones metálicos de ETR presentaron una tendencia moderada a la disminución con el incremento de la concentración de H_2SO_4 en la fase acuosa para los todos los complejos ETR-extractante estudiados. Sólo se observó que en el caso de los complejos ETR-LIX 272 se lograron porcentajes de retroextracción intermedios que podían ser utilizados en una ruta de separación de los iones ETR.

El análisis de los estudios de equilibrio permitió apreciar claramente que la extracción de Pr es la más favorecida en todos los casos, y en menor grado consecutivo Nd, Ce y La. Adicionalmente, se pudo observar que desde el punto de vista de los extractantes el D2EHPA es el que más favorece la reacción de extracción y en menor grado consecutivo PC88A, LIX 272 y CYANEX 301.

A partir de un análisis de todos los datos obtenidos se pudo deducir que el extractante LIX 272 cumplió de mejor manera con el requisito de extraer preferentemente alguno de los iones de ETR en ciertas condiciones y, de este modo, poder plantear de esa manera alguna posible ruta de separación.

Los estudios cinéticos de extracción indicaron que en general es el Pr el que reacciona más rápidamente, y el La el que reacciona más lentamente, con todos los extractantes. Del mismo modo, se observa que el extractante que reacciona de manera más rápida con los iones metálicos es el D2EHPA y en menor grado consecutivo PC88A, LIX 272 y CYANEX 301. Por otro lado, los experimentos cinéticos de retroextracción indicaron que los complejos ETR-D2EHPA y ETR-PC88A son los que más rápidamente liberan los iones de ETR. Asimismo, el complejo ETR-CYANEX 301 es el que los libera más lentamente.

La ruta de separación de iones metálicos en dos etapas propuesta en este estudio utilizando como extractante el LIX 272 cumple en cierta medida con el objetivo planteado. En la primera etapa de extracción se logró incrementar la pureza del La en la fase acuosa hasta un 40%, aproximadamente. Una proyección de este resultado en 8 contactos permitiría obtener un refino constituido exclusivamente por La, alcanzando a aislar cerca del 70% del La inicial. En la segunda etapa de la ruta de separación, que considera la retroextracción de los complejos ETR-LIX 272, se logró aislar cerca del 74% del Ce inicial con una pureza superior al 98%. Una proyección de 3 contactos para esta etapa permitiría obtener una fase acuosa final con un 99,97% de pureza de Ce y con un rendimiento global del proceso de un 54,8%. Esta ruta de separación por equilibrios deja el problema de separación relegado solamente a la dupla Pr y Nd. Por otro lado, la diferencia en un orden de magnitud de las constantes cinéticas de retroextracción para los complejos Pr-LIX 272 y Nd-LIX 272 permitiría proyectar una separación de ambos iones en el tiempo.

SUMMARY

"SEPARATION OF LANTHANUM (III), CERIUM (III), PRASEODYMIUM (III), AND NEODYMIUM (III) BY SOLVENT EXTRACTION USING ORGANOPHOSPHOROUS EXTRACTANT"

The extraction and separation of lanthanum (III), cerium (III), praseodymium (III), and neodymium (III) was studied by means of solvent extraction using D2EHPA, PC88A, LIX 272, and CYANEX 301 as extractant.

The analysis of the chemical speciation curves of rare earth elements (REE) in aqueous phase as a function of pH allow to establish that in the working pH range the lanthanum, cerium, and praseodymium ions are complexed mainly with nitrate. However, between pH 1 and 2 a competition with REE-sulfate species is observed. Due to the nitrate ion has a very weak binding power, in fact it is possible to consider that REE ions are as free species when there is a competition with a stronger binder, as would be the case of organophosphorus extractants, while REE-sulfate species would be the only species that could interfere in the extraction of REE ions.

The solvent extraction experiments, performed between each of the metal ions of REE with each of the proposed extractants, were carried out considering the following variables that affect the process: the concentration of each of the extractants in the organic phase, the concentration of each metal ion present in the aqueous phase and the pH of the aqueous feed solution.

An analysis of the obtained results for the variation in the extractant concentration indicated that the highest values of extraction are achieved when using 40 mM. Results vary depending on the metal ion, always showing a preference for the praseodymium and in less consecutive degree for neodymium, cerium, and lanthanum.

The obtained results for the variation of initial pH indicated that, in general, the extraction percentage increases with rising initial pH of the aqueous feed solution in all experiments. While in the case of extractants D2EHPA and PC88A no practical distinction between each of the REE ions were achieved, in the case of extractants LIX 272 and CYANEX 301 it was noted that there was clear difference in the degree of extraction for different REE.

The results obtained for the variation in initial metal ion concentration allowed to assert that, in general, the extraction degree decreases while increasing metal ion concentration in the initial feed solution for the four extractants studied.

Stripping experiments of REE metal ions showed a moderate tendency to decrease with increasing H_2SO_4 concentration in the aqueous phase for all REE-extractant complexes studied. It was observed that only in the case of REE-LIX 272 complex intermediate stripping percentages were achieved that could be used in a route of the separation of REE ions.

The analysis of the equilibrium studies allowed to appreciate clearly that the extraction of praseodymium is the most favored in all cases, and less consecutive neodymium, cerium and lanthanum. Additionally, it was noted that from the point of view of the extractants, D2EHPA is which most favors the extraction reaction and in less consecutive degree for PC88A, LIX 272, and CYANEX 301.

From an analysis of all the obtained data it is allowed to conclude that extractant LIX 272 is which better complies with the requirement for removing any REE ions preferably under certain conditions and, thus, can propound some possible separation route.

Extraction kinetic studies indicated that in general praseodymium will react faster with all the extractants and also in general, lanthanum reacts more slowly. In the same way, it is noted that the extractant that react faster with the metal ions is D2EHPA and in less consecutive degree for PC88A, LIX 272, and CYANEX 301. Furthermore, stripping kinetic experiments indicated that REE-D2EHPA, and REE-PC88A complexes are the fastest in releasing REE ions. Likewise, REE-CYANEX 301 complex is that which release them more slowly.

The separation route of metal ions in two stages proposed in this study using the LIX 272 extractant fulfill in some extent with the stated objective. In the first extraction step it was able to increase the purity of lanthanum in the aqueous phase up to 40%, approximately. A projection of this result for 8 contacts would obtain a refine constituted exclusively of lanthanum, reaching out to isolate about 70% of the original lanthanum. In the second stage of the separation route, that considers the stripping of REE-LIX 272 complexes, about 74% of the initial cerium was isolated with a purity exceeding 98%. A projection of 3 contacts for this stage would provide a final aqueous phase with a purity of 99.97% for cerium and an overall process yield of 54.8%. This equilibrium separation route leaves the separation problem relegated only to the couple praseodymium and neodymium. On the other hand, the difference in an order of magnitude of the stripping kinetic constants for Pr-LIX 272, and Nd-LIX 272 complexes would allow to project a separation of both ions at time.

Dentro de este grupo de elementos el escandio, el ytrio y el lantano difieren en su estructura atómica de los elementos desde el cerio al lutecio, conocidos como lantánidos o lantanoides, propiamente tales. Aunque el nombre de "tierras raras" podría llevar a la conclusión de que se trata de elementos con escasa abundancia en la corteza terrestre, esto no es así. Algunos elementos, tales como el cerio, el ytrio y el neodimio son más abundantes que el plomo y son aún más abundantes que el oro o el platino. El término "rara" surgió porque a principios del siglo XX, ante la dificultad de separar los elementos constituyentes de los minerales, éstos eran raramente utilizados para algo. En general, son extremadamente similares en sus propiedades físicas y químicas.¹⁰ Como consecuencia de ello, su separación es difícil cuando se encuentran mezclados en solución acuosa, tal como se encontrarían en una solución de lixiviación de algún mineral de ETR. Esto sumado a que los usos mencionados anteriormente requieren que estos metales tengan un alto grado de pureza, hace altamente necesaria la obtención de un procedimiento claro para la separación de estos.¹¹

La Figura 2 muestra que el principal productor mundial de óxidos de ETR en la actualidad es China, con una producción superior al 95%. A través de los últimos 10 a 15 años, el consumo mundial de óxidos de ETR se ha incrementado entre un 8 a 12% anual, y se presume que esta cantidad se incrementará con el paso de los años. La Figura 3 indica como ha aumentado el consumo de metales de ETR en sus aplicaciones más importantes en los últimos 4 años y la proyección estimada para el 2014.^{12, 13, 14, 15}

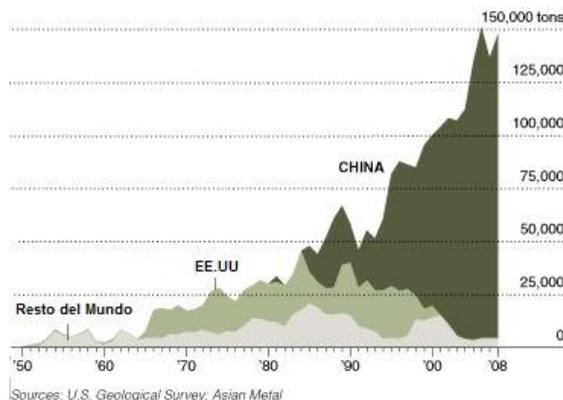


Figura 2: Producción mundial de óxidos de ETR.

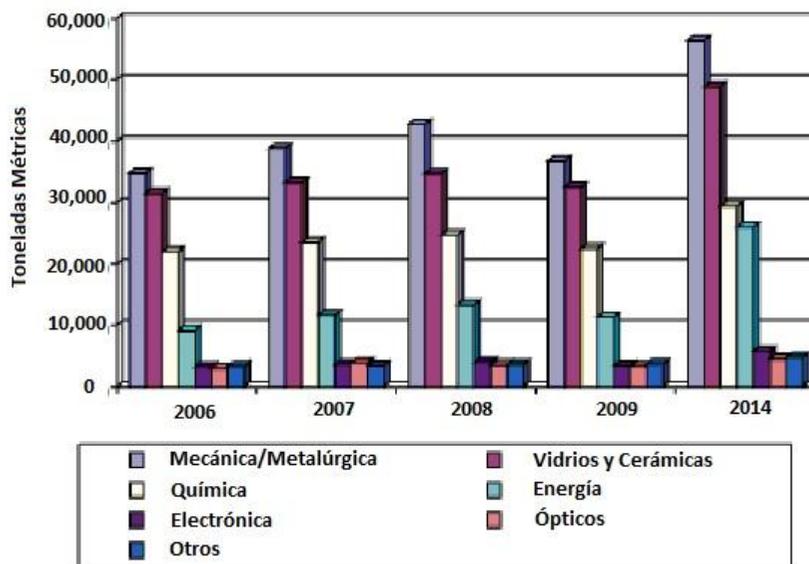


Figura 3: Proyección del aumento del consumo en toneladas de metales de ETR en sus distintas aplicaciones.

Ya en los últimos años la demanda por estos metales se ha incrementado fuertemente, lo que ha generado que la demanda supere ampliamente a la producción. Por otro lado, China ha comenzado continuamente a reducir las cuotas de exportación e incrementar los impuestos de exportación con el fin de satisfacer su propia demanda, al reconocer que los óxidos de ETR representan un grupo de *commodities* muy estratégico. Este comportamiento ha generado bruscos aumentos de los valores de los óxidos de estos metales, tal cual se ve reflejado en la Tabla 1.^{16, 17}

Tabla 1: Aumento del precio de los óxidos de ETR (US\$/Kg).

óxido de ETR	2007	2008	2009	2 ^{do} Trimestre 2010	3 ^{er} Trimestre 2010	20-12-2010
óxido de lantano	3,44	8,71	4,88	7,49	23,67	61,00
óxido de cerio	3,04	4,56	3,88	6,42	23,05	62,00
óxido de praseodimio	29,05	29,48	18,03	33,07	54,37	88,00
óxido de neodimio	30,24	31,90	19,12	33,20	55,81	88,50

Por ende, es de suma importancia que los países que poseen minerales, incluido Chile, comiencen a desarrollar tecnologías para la producción de estos metales altamente demandados. La minería chilena se caracteriza especialmente por el tratamiento de algunos minerales tales como el cobre, oro, plata y molibdeno. Sin embargo, es necesario diversificar este campo debido a que en Chile existen otros minerales con gran potencial económico. Muchos investigadores y profesionales del área destacan la importancia de los ETR contenidos en los minerales de hierro, así como también en los minerales de titanio y fosfato situados en la III y IV Región de nuestro país. Las reservas y su potencial no se han cuantificado todavía, pero se calcula que son de importancia. Las fuentes minerales que contiene las mayores concentraciones de ETR se encuentran en las apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$) distribuidas en los depósitos de hierro "El Algarrobo", cerca de Vallenar.¹⁸ Los elementos presentes en mayor proporción son lantano, cerio, ytrio y neodimio, que constituyen más del 80% de este grupo. A través de un proyecto de investigación de CORFO-Chile (Corporación de Fomento de la Producción) en el Salar de Atacama se detectó la presencia de ETR por encima de los niveles normales en la corteza terrestre, alcanzando un contenido total de ETR, expresado como óxido, cercano o superior a 8,000 ppm. Este valor se considera de interés económico. Por ende, es posible pensar que la extracción y enriquecimiento de metales de tierras raras puede llegar a ser una alternativa para la minería tradicional en Chile.

Los principales minerales de ETR son la bastnaesita, monazita y xenotima, siendo el primero el más abundante en la corteza terrestre, cuya composición típica se describe en la Tabla 2. Se puede observar que la bastnaesita está constituida muy mayoritariamente por lantano y cerio.

Tabla 2: Composición típica del mineral bastnaesita.

Bastnaesita	EE.UU.	China
La_2O_3	33,20%	23,00%
CeO_2	49,10%	50,00%
Pr_2O_3	4,16%	6,20%
Nd_2O_3	12,00%	18,50%
Otros	1,54%	2,30%

Como se mencionó anteriormente la separación de los ETR es uno de los problemas más difíciles de solucionar para la química inorgánica. Debido a la gran similitud de las propiedades químicas, los métodos no son generalmente muy selectivos. En algunos casos, se pueden lograr buenas separaciones mediante la conversión a otro estado de oxidación de estabilidad adecuada, como en el caso del cerio y el europio.¹⁹ Otra dificultad se presenta por la distribución desfavorable de las concentraciones de los distintos ETR en los minerales comunes. Por lo tanto, el método de separación debe seleccionarse de acuerdo a las proporciones existentes. Existen dos técnicas principales utilizadas actualmente para la separación de elementos de ETR:

- Sistema sólido-líquido, que hace uso de precipitación fraccionada o intercambio iónico. La precipitación química tiene el problema de presentar la redisolución de sus precipitados y, además, la gran cantidad de reactivos necesarios para generar esta precipitación viene a constituir otra fuente más de contaminación. Por otra parte, las técnicas de intercambio iónico se utilizan principalmente para la producción de pequeñas cantidades de los elementos de ETR más pesados.^{20, 21}
- Sistema líquido-líquido. Dentro de este sistema se encuentra la extracción por solventes (SX). Este es el proceso de extracción más utilizado, debido a que es un proceso altamente selectivo y que incurre en bajos costos de inversión y operación.^{22, 23, 24} Sin embargo, no existe un procedimiento claro y conocido que se encuentre patentado.

La SX aplicada a la hidrometalurgia es una operación unitaria, ampliamente difundida en la industria minera que permite la purificación y concentración de una gran variedad de metales. Esta técnica consiste en el contacto de una fase orgánica (orgánico) que contiene un extractante con una fase acuosa que contiene el metal de interés (solución de alimentación). El extractante reacciona químicamente con el metal para formar un complejo órgano-metal soluble sólo en la fase orgánica (orgánico cargado), mientras que la fase acuosa o refino se somete a nuevas extracciones si fuese necesario. Dicha fase orgánica que contiene el complejo órgano-metal es separada de la fase acuosa y posteriormente en una etapa denominada retroextracción, el metal es recuperado y concentrado en otra fase acuosa por la reacción química inversa.

La SX de ETR se viene estudiando desde la década de los 50. Esta se basa en diferencias sistemáticas de sus basicidades, la que disminuye desde el lantano hacia el lutecio. Por lo general, una mezcla de ETR se separan primero en grupos de: ETR livianos (La, Ce, Pr, Nd), ETR medianos (Sm, Eu, Gd) y ETR pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y). Esta separación se ve favorecida por los factores de separación relativamente mayores entre Nd/Sm y Gd/Tb en comparación a los factores de separación de los elementos adyacentes dentro de un mismo grupo de lantánidos.^{25, 26, 27} Existen variados estudios sobre la separación de los ETR en diferentes medios y extractantes. La mayoría de estos estudios se centran en los fundamentos teóricos, los cuales incluyen la determinación de los parámetros de separación y extracción en soluciones sintéticas, la evaluación de la cinética y el mecanismo de reacción, entre otros. Sin embargo, existe poca información en la literatura sobre el desarrollo del proceso, principalmente por razones de propiedad. D2EHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) y PC88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) son dos de los extractantes más ampliamente estudiados en la separación de ETR, debido a sus altas capacidades de extracción y su baja solubilidad en agua. Es por ello que la familia de los extractantes derivados de ácido fosfórico, fosfónico y los ácidos fosfínicos parecen ser los extractantes más prometedores en la consecución de la extracción y separación de ETR desde soluciones acuosas por medio de SX.^{28, 29, 30, 31, 32, 33}

En la presente memoria, se estudia la extracción y separación de lantano, cerio, praseodimio y neodimio, todos en su estado de oxidación trivalente, mediante SX utilizando una familia de extractantes organofosforados. Para ello, se construyeron curvas de especiación química en función del pH de la solución acuosa que permitió conocer el comportamiento de extracción para el proceso SX. Se estudió y analizó el efecto de la concentración de cada uno de los extractantes en la fase orgánica, la concentración de cada ión metálico presente en la fase acuosa y el pH de la solución acuosa de alimentación sobre el proceso de extracción, así como también, el efecto y concentración óptima de ácido sulfúrico sobre el proceso de retroextracción. Junto con ello, se determinaron parámetros termodinámicos y cinéticos, tanto de la reacción de extracción como para la de retroextracción. Se determinaron también las condiciones óptimas de extracción para cada una de las variables utilizando un diseño estadístico de experimentos adecuado. Finalmente, se generó una metodología de trabajo bajo condiciones de operación que permitirían una separación de los iones metálicos de ETR utilizando las propiedades de equilibrio y cinéticas.

Esta memoria, forma parte del primer año de desarrollo del Proyecto FONDECYT N°1100201, cuyo objetivo final es diseñar un proceso para separar y concentrar los iones metálicos de lantano, cerio, praseodimio y neodimio, desde una solución de lixiviación de bastnaesita mediante membranas líquidas emulsificadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Generar un procedimiento de separación de lantano, cerio, praseodimio y neodimio en su estado de oxidación trivalente por SX, simulando las concentraciones aproximadas contenidas en una solución de lixiviación de bastnaesita, mediante el uso de un extractante organofosforado.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtener las curvas de especiación química de los iones lantano, cerio, praseodimio y neodimio en su estado de oxidación trivalente en función del pH de la fase acuosa.
- Determinar las condiciones óptimas de SX de los iones metálicos de TR con los extractantes D2EHPA, PC88A, LIX 272 y CYANEX 301 en función de diferentes concentraciones y pH, utilizando un diseño estadístico de experimentos.
- Obtener los coeficientes de separación.
- Determinar las condiciones óptimas de retroextracción a partir de los complejos formados entre los elementos TR con los cuatro extractantes propuestos en función de la concentración del ácido de la fase acuosa.
- Estudiar la cinética de las reacciones involucradas en las etapas de extracción y retroextracción y aplicación de modelos cinéticos apropiados.
- Proponer un esquema de separación de los diferentes elementos TR mediante un procedimiento de SX.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y Equipos

3.1.1 Reactivos Orgánicos

Se utilizaron los extractantes comerciales D2EHPA, PC88A, LIX 272 y CYANEX 301 y como diluyente de la fase orgánica kerosene de aviación de ESSO-Chile.

Se utilizó también ácido fórmico en la preparación de buffer y Arsenazo III para la técnica colorimétrica al UV-Vis.

A continuación se detallan algunas especificaciones técnicas para cada uno de estos reactivos.

- Arsenazo III: Reactivo que desarrolla color cuando se compleja con los iones metálicos de tierras raras en fase acuosa. Su fórmula molecular es $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$, posee un peso molecular de 776,37 g/mol. Corresponde al ácido 2,2'-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfonaftileno-2,7-bisazo) bisbenceno arsónico cuya estructura se presenta en la Figura 4.

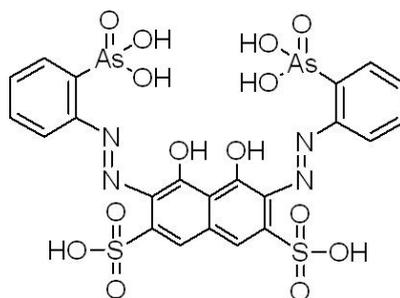


Figura 4: Estructura del Arsenazo III.

- D2EHPA: corresponde al ácido di(2-etilhexil) fosfórico cuya estructura se presenta en la Figura 5 posee una fórmula molecular de $C_{16}H_{35}O_4P$. Es un líquido incoloro, corrosivo y de peso molecular 322,42 g/mol, posee una densidad de 0,97 g/cm³ a 20°C, y una pureza mínima de un 95%. La muestra utilizada en este estudio fue suministrada por MERCK y se empleó tal cual fue recibida.

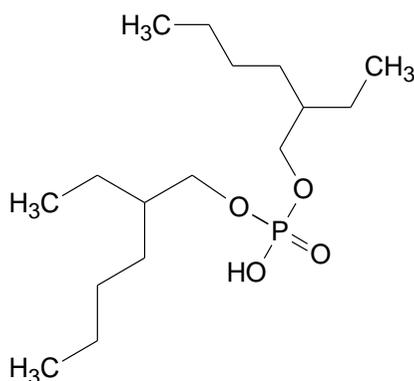


Figura 5: Estructura del extractante D2EHPA.

- PC88A: corresponde al mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico cuya estructura se presenta en la Figura 6 posee una fórmula molecular de $C_{16}H_{35}O_3P$. Es un líquido incoloro, de peso molecular 306,4 g/mol, posee una densidad de 0,95 g/cm³ a 20°C, y su pureza es de un 95% como mínimo, de acuerdo a información del proveedor. La muestra utilizada en este estudio fue provista por la empresa DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY, y se empleó tal cual fue recibida.

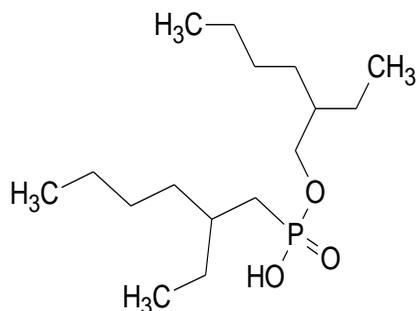


Figura 6: Estructura del extractante PC88A.

- LIX 272: corresponde al ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{35}O_2P$. Es un líquido incoloro, de peso molecular 290 g/mol, que posee una viscosidad de 142 cp a 25°C, una densidad de 0,92 g/cm³ a 24°C, y una solubilidad en agua destilada de 38 µg/mL a pH 3,7 a 24°C. Su pureza es de 85% como mínimo, de acuerdo a información al fabricante COGNIS Chile S.A, y se empleó tal cual fue recibida. Su estructura se observa en la Figura 7.

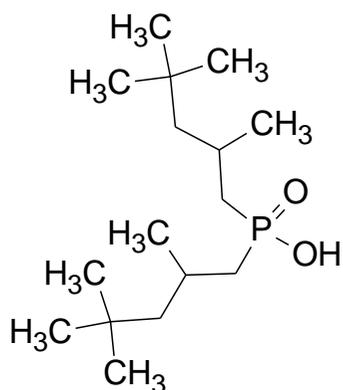


Figura 7: Estructura del extractante LIX 272.

- CYANEX 301: corresponde al ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{35}S_2P$. Es un líquido verdoso, de peso molecular 322 g/mol, posee una viscosidad de 78 cp y una densidad de 0,95 g/cm³, ambas a 24°C. Su solubilidad en agua es de 7 mg/L y su pureza es de 78% como mínimo, de acuerdo a información provista el fabricante CYTEC Chile, y se empleó tal cual fue recibida. Su estructura se observa en la Figura 8.

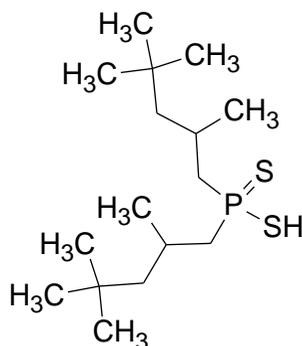


Figura 8: Estructura del extractante CYANEX 301.

- Kerosene: El diluyente orgánico empleado para preparar las soluciones con los compuestos extractantes fue kerosene de aviación de ESSO-Chile. La elección de este solvente se basó en su baja volatilidad, lo que permite trabajar sin pérdidas de solvente durante la agitación. El kerosene corresponde a una fracción de la destilación del petróleo entre 160°C y 290°C y está compuesta por una mezcla de hidrocarburos parafínicos, olefínicos, cicloparafínicos y aromáticos con N° de átomos de carbono en el rango C₁₀-C₁₄. Este solvente, insoluble en fase acuosa, presenta de acuerdo al boletín de producción, una masa molecular aproximada de 170 g/mol, una densidad relativa de 0,80 g/cm³ a 15°C, un punto de inflamación entre 65°C y 85°C y un punto de ebullición entre 175°C y 325°C.
- Ácido Fórmico: Su fórmula molecular es HCOOH. Es un líquido soluble en agua, que presenta un peso molecular de 46,03 g/mol y una densidad de 1,22 g/cm³ (20°C). Su pureza varía entre un 98 y 100%. El reactivo utilizado en este estudio fue provisto por MERCK, y se empleó tal cual fue recibido.
- Ácido Acético: Su fórmula molecular es CH₃COOH. Es un líquido soluble en agua, que posee un peso molecular de 60,05 g/mol y una densidad de 1,05 g/cm³ (20°C). Su pureza es de un 100%. El reactivo utilizado en este estudio fue provisto por MERCK, y se empleó tal cual fue recibido.

3.1.2 Reactivos Inorgánicos

En la preparación de las soluciones acuosas de alimentación se utilizaron los siguientes reactivos.

- La(NO₃)₃·6H₂O MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 433,02 g/mol.
- Ce(NO₃)₃·6H₂O MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular 434,23 g/mol.
- Pr(NO₃)₃·6H₂O SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. que presenta un peso molecular 435,02 g/mol.
- Nd₂O₃ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular 336,48 g/mol.

- NaOH WINKLER de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.
- H₂SO₄ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular 98,08 g/mol y densidad de 1,84 g/cm³ (20°C), variando su pureza entre un 95% y 97%.

Este último reactivo, se utilizó también para preparar las soluciones de retroextracción o *stripping*. Estas soluciones se constituyen en la fase acuosa aceptora de los metales.

3.1.3 Equipos

- Todos los reactivos se masaron en una balanza “Precisa 125 A”, modelo 300-925/F, Suiza.
- Los pH de las soluciones acuosas se ajustaron mediante un pHmetro Hanna Instruments, modelo HI 111, provisto de un electrodo Ag/AgCl con control de temperatura.
- Para calibrar el pHmetro se utilizaron patrones de pH marca VWR.
- La agitación de los *batch* de extracción y retroextracción se llevó a cabo en un agitador de tipo orbital provisto con baño termostático Polyscience, modelo 20L-M.
- En la preparación de las soluciones madres de orgánico cargado se utilizó un agitador mecánico Ika-Werk, modelo RW20, con impulsor de paleta, además, de un baño termostático LabTech, modelo LWB-122D.
- En los experimentos cinéticos se utilizó el mismo agitador mecánico mencionado anteriormente, pero esta vez, con dos agitadores de turbina concéntricos que giran en sentido contrario gracias a un juego de engranajes. Se utilizó también una bomba peristáltica Cole Parmer, modelo 7523-35.
- En la determinación de la concentración de ETR en las muestras bajo estudio que contenían un solo metal, se utilizó un equipo de espectrofotometría UV-Vis Jenway, modelo 6715 con multiceldas.
- En la determinación de la concentración de ETR en las muestras bajo estudio que contenían más de un metal, se utilizó un Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS), marca Agilent, modelo 7500, por prestación de servicio del Centro de Estudios Nucleares La Reina a cargo de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN).

3.2 Procedimiento Experimental

3.2.1 Técnica colorimétrica de cuantificación del Arsenazo III

Esta técnica se basa en la generación de color debido a la formación del complejo M^{+3} -Arsenazo III 1:1, complejo que posee una banda de absorbancia en 660 nm que se utiliza para cuantificar los iones metálicos de las muestras a obtener.^{34, 35} Para llevar a cabo la cuantificación se preparó una solución acuosa de concentración 5 mM del indicador Arsenazo III con el objeto de que haya un exceso de este frente al ión metálico en la muestra a medir. Además, se preparó un solución buffer HCOOH/HCOO⁻ con la finalidad de mantener el pH constante en 3,5, ya que bajo esta condición la formación del complejo se ve favorecida. Por último, para cada uno de los metales se prepararon soluciones patrones estándares de concentración 0,01, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1 mM con las que se construyeron las respectivas curvas de calibración.

Como procedimiento general se colocó dentro de una cubeta 3 ml de solución buffer HCOOH/HCOO⁻, 100 μ L de solución de Arsenazo III y 100 μ L de la solución patrón estándar o muestra problema del ión metálico y se agitó durante 1 minuto para asegurar que la reacción se complete. Luego, se colocó la cubeta en la celda porta muestra del espectrofotómetro UV-Vis y se midió su absorbancia.

3.2.2 Técnica ICP-MS

Las muestras constituidas por más de un metal no pudieron ser analizadas por el método de espectrofotometría UV-Vis, ya que los cuatro metales absorben a la misma longitud de onda al complejarse al Arsenazo III, por ende, no es posible diferenciarlos. Es por ello, que para estas muestras fue necesario utilizar un espectrómetro ICP-MS.

Las muestras a analizar mediante esta técnica fueron diluidas para obtener una respuesta instrumental que permitiese obtener bajas incertidumbres (<1%). Se trabajó con los siguientes isótopos para la determinación total de los ETR: ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr y ¹⁴⁶Nd. Se realizaron 20

lecturas para cada determinación, obteniéndose finalmente un promedio de concentraciones para cada ETR presente en la muestra.

3.2.3 Experimentos de extracción y retroextracción.

Para ambas etapas se llevó a cabo un procedimiento común que se detalla a continuación. Se contactaron mediante agitación 25 ml de fase orgánica y 25 ml de la fase acuosa en un matraz Erlenmeyer de 125 ml con tapa esmerilada a una temperatura de 25°C durante 24 horas a una velocidad de agitación de 150 rpm. Una vez concluido este período se separaron las fases con la ayuda de embudos de separación, junto con filtros simples de papel y embudos analíticos para retener la fase orgánica en caso de arrastre. Una vez separadas las fases, se procede a determinar la concentración de ión metálico al equilibrio en la fase acuosa en el espectrofotómetro UV-Vis mediante la técnica del Arsenazo III, descrita en la sección 3.2.1.

En el caso de la retroextracción es necesario realizar una etapa previa al procedimiento mencionado anteriormente. Esta consiste en preparar una solución madre de orgánico cargado para cada uno de los iones metálicos con cada uno de los extractantes. Para ello, se contactan 500 ml de solución 40 mM de extractante en kerosene con dos volúmenes de 500 ml cada uno de solución 10 mM de ión metálico a pH 5. El sistema se agitó a una velocidad de 430 rpm utilizando un agitador mecánico con agitador de paleta. Cada uno de los contactos se realizó por 24 horas, a una temperatura constante de 25°C. Luego de esto, se procede a separar las fases mediante el método de separación detallado anteriormente. Por cada uno de estos experimentos se obtienen dos muestras de refinó, una por cada contacto, a las que se les determina su concentración mediante la técnica del Arsenazo III. Luego, por balance de masas se determina la cantidad de metal complejado por el extractante. Posteriormente, para llevar a cabo la retroextracción se realiza el procedimiento común detallado con anterioridad.

3.2.4 Diseño estadístico de experimentos

Se utilizó un diseño compuesto central rotacional considerando tres factores correspondientes a la concentración inicial del ión metálico, la concentración inicial del extractante en la fase orgánica y el pH inicial de la fase acuosa de alimentación, con el fin de maximizar el porcentaje de extracción. El análisis de los datos se realizó mediante la metodología de la superficie de respuesta, utilizando el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion XV, con un nivel de significancia del 95% y un error de estimación del 0,05%.

Los experimentos se realizaron utilizando la metodología de equilibrio de extracción descrita en la sección 3.2.3 bajo las siguientes condiciones: rango de concentraciones para el ión metálico de ETR entre 0,16 y 2 mM, con un valor central de 1 mM. Mientras que, el extractante en el rango entre 0,96 y 40 mM, con un valor central de 20 mM. Del mismo modo, el pH entre 1 y 5, con un valor central de 3.

3.2.5 Experimentos de separación

Para las muestras polimetálicas se seleccionaron condiciones que permiten una separación efectiva de los iones metálicos tanto en la etapa de extracción como en la de retroextracción. Siguiendo la metodología, descrita en la sección 3.2.3, para la extracción y retroextracción de iones en forma individual, se llevó a cabo una ruta de separación en dos etapas. En una primera etapa de extracción se contactó una solución acuosa buffer $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ que contenía la misma concentración para los cuatro iones metálicos de ETR con una solución orgánica de extractante. La fase orgánica resultante se contactó, en una segunda etapa de retroextracción, con una solución acuosa de H_2SO_4 . Las muestras acuosas obtenidas para ambas etapas fueron analizadas mediante espectrometría ICP-MS.

3.2.6 Experimentos cinéticos de extracción y retroextracción

Para llevar a cabo estos experimentos se utilizó una celda de Lewis. Esta celda es un recipiente cilíndrico que posee deflectores que impiden la formación de vortex cuando las fases se someten a agitación. La celda se coloca al interior de un baño termorregulado para mantener la temperatura constante, tal como se presenta en la Figura 9 (b). La agitación se logra mediante el giro en sentidos contrarios de dos agitadores de turbina concéntricos, colocados al interior de la celda, de tal manera que queden cada uno de ellos en el seno en cada una de las fases. La velocidad de giro de estos deber ser la máxima velocidad que se pueda alcanzar sin generar perturbaciones en la interfase. De esta manera, se mantiene constante el área de transferencia de iones metálicos entre las fases.

Para ambas etapas se realizó un procedimiento común que se detalla a continuación. Se colocan los agitadores de turbina en la celda de Lewis. Luego, se agregan 110 ml de fase acuosa y posteriormente, 110 ml de fase orgánica con la ayuda de un embudo de separación para que esta última entre lo más rápido posible por las paredes de la celda y así no generar perturbaciones en la interfase. La temperatura de la celda de Lewis se mantiene a 25°C, el tiempo dado para cada experimento fue de 5 horas y la velocidad de giro de los agitadores fue de 160 rpm. Con la ayuda de una bomba peristáltica se recolectan muestras de solución acuosa en el tiempo, a las que se les mide su concentración utilizando la técnica colorimétrica del Arsenazo III con el fin de estudiar la transferencia de iones metálicos entre las fases en el tiempo. La Figura 9 (a) y (b) muestran el equipamiento utilizado para estos experimentos.

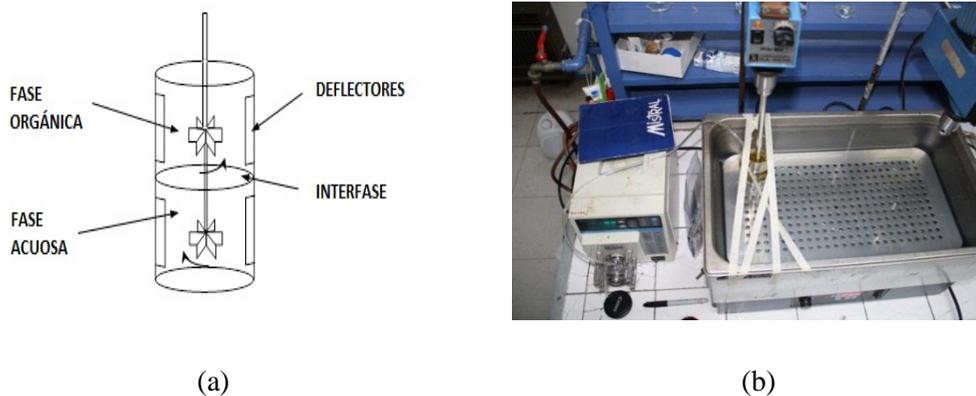


Figura 9: Equipo utilizado: (a) celda de Lewis y (b) baño termorregulado

4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Marco Teórico de Extracción y Retroextracción

4.1.1 Equilibrio de Extracción

Según la literatura especializada en SX, especialmente aplicada a ETR, sugiere que los resultados se pueden expresar en base al porcentaje de extracción y/o al coeficiente de distribución respectivo.

El porcentaje de extracción (%E) del ión metálico se expresa mediante la Ecuación 1.

$$\%E = \left(\frac{[M^{+3}]_0 - [M^{+3}]_{eq}}{[M^{+3}]_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

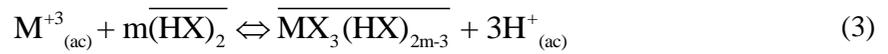
En esta Ecuación 1, $[M^{+3}]_{eq}$ corresponde a la concentración de ión metálico en la fase acuosa una vez alcanzado el equilibrio de extracción y $[M^{+3}]_0$ a la concentración inicial en la fase acuosa de alimentación.³⁶

El coeficiente de distribución (D_M) de un metal entre dos fases se describe mediante la Ecuación 2.

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

De forma similar a la Ecuación 1, los términos $[M^{+3}]_{eq}$ corresponden a la concentración de ión metálico en la fase acuosa una vez alcanzado el equilibrio de extracción y $[M^{+3}]_0$ a la concentración inicial en la fase acuosa de alimentación.^{36, 37}

Genéricamente, los autores de literatura especializada en SX indican que un ión metálico y un extractante derivado del ácido fosfórico (HX) presentan una reacción de extracción típica, dada por la Ecuación estequiométrica 3.



En esta Ecuación 3, M^{+3} es el ión metálico a extraer, HX es el extractante contenido en fase orgánica, que se presenta como dímero $(HX)_2$, y $\overline{MX_3(HX)_{2m-3}}$ el complejo metálico formado soluble solo en fase orgánica. Las barras superiores indican que la especie está contenida en la fase orgánica. La reacción representada por esta ecuación indica que el ión metálico +3, reacciona con dímeros del extractante para formar un complejo metálico soluble solo en fase orgánica y liberando tres iones hidrógeno a la fase acuosa remanente (refino).^{36, 38}

Se puede asociar una constante de equilibrio químico para la reacción heterogénea descrita anteriormente mediante la Ecuación 4.

$$K_{eq} = \frac{[\overline{MX_3(HX)_{2m-3}}] \cdot [H^+]^3}{[M^{+3}] \cdot [\overline{(HX)_2}]^m} \quad (4)$$

Es posible linealizar esta Ecuación 4 con el objeto de obtener información fundamental con respecto a detalles de la reacción, tal como se indica en la Ecuación 5, dentro de las que destacan la estequiometría de reacción propiamente tal y la constante de equilibrio aparente.

$$\log\left(D_M \cdot [H^+]_{eq}^3\right) = \log(K_{eq}) + m \cdot \log\left([\overline{(HX)_2}]_{eq}\right) \quad (5)$$

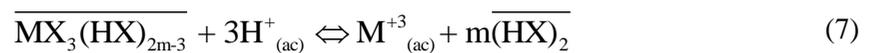
4.1.2 Equilibrio de Retroextracción

Así como se han expresado ecuaciones y reacciones para la etapa de extracción es posible presentar un desarrollo equivalente para el proceso inverso denominado retroextracción. Es así como el porcentaje de retroextracción se puede expresar mediante la Ecuación 6.

$$\%R_{ext} = \left(\frac{[M^{+3}]_{eq}}{[MX_3(HX)_{2m-3}]_0} \right) \times 100\% \quad (6)$$

En esta Ecuación 6, $[M^{+3}]_{eq}$ corresponde a la concentración de ión metálico en la fase acuosa una vez alcanzado el equilibrio de retroextracción y $[MX_3(HX)_{2m-3}]_0$ a la concentración inicial de complejo metálico en la fase orgánica.

Mientras que la estequiometría de retroextracción se representaría a través de la Ecuación 7.



Esta ecuación da cuenta de la liberación de la especie metálica, contenida inicialmente en la fase orgánica formando parte de un complejo metálico, debido a la alta acidez de la fase acuosa de retroextracción. De este modo, la fase acuosa se enriquece en el ión metálico de interés regenerando a su vez el extractante a su forma original.

Del mismo modo, se puede asociar una constante de equilibrio químico para la reacción heterogénea descrita por la Ecuación 8.

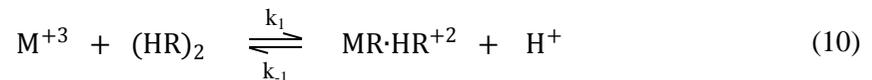
$$K_{eq} = \frac{[M^{+3}] \cdot [\overline{(HX)_2}]^m}{[\overline{MX_3(HX)_{2m-3}}] \cdot [H^+]^3} \quad (8)$$

Por otro lado, un parámetro de medida que da cuenta de la efectividad de un proceso de separación es el coeficiente de separación α_{M_1/M_2} , que se obtiene en base a los coeficientes de distribución individuales de cada uno de los iones metálicos, tal como se presenta en la Ecuación 9.

$$\alpha_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (9)$$

4.1.3 Cinética de Extracción

Basado en el comportamiento de extracción descrito por la Ecuación 3 es posible suponer que dicha extracción se lleva a cabo en etapas donde el metal se une gradualmente a dímeros del extractante. Es así como, la primera etapa de extracción estaría dada por la Ecuación 10.



En esta etapa el ión metálico reacciona con un dímero para formar el complejo de transición $MR \cdot HR^{+2}$, que permanecería en la fase orgánica a la espera de su reacción con otro dímero, y liberando un protón al medio acuoso.^{39, 40}

Si se supone que esta primera etapa es la que controla la velocidad de extracción la cinética de reacción estaría dada por la Ecuación 11.

$$-\frac{V}{A} \frac{d[M^{+3}]}{dt} = k_1 [M^{+3}] [(HR)_2] - k_{-1} [MR \cdot HR^{+2}] [H^+] \quad (11)$$

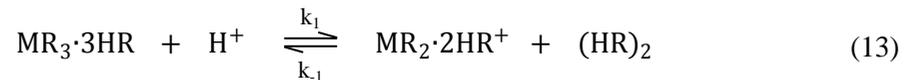
El término asociado a la reacción inversa se considera despreciable a tiempos iniciales. El desarrollo matemático de esta ecuación diferencial permite obtener una expresión que da cuenta de la concentración del ión metálico remanente en la fase acuosa en el tiempo, dada por la Ecuación 12. Además, este modelo considera solo la reacción de extracción, es así como interpretaría los datos experimentales a tiempos iniciales.

$$C_M = C_{0M} - \frac{C_{0(HR)_2} C_{0M} \left(e^{\left(k_{ext} \frac{A}{V} (C_{0(HR)_2} - 3C_{0M}) t \right)} - 1 \right)}{C_{0(HR)_2} e^{\left(k_{ext} \frac{A}{V} (C_{0(HR)_2} - 3C_{0M}) t \right)} - 3C_{0M}} \quad (12)$$

En esta Ecuación 12, C_M corresponde a la concentración de ión metálico remanente en la fase acuosa al tiempo t , C_{0M} a la concentración inicial de ión metálico en la fase acuosa, $C_{0(HR)_2}$ a la concentración inicial de extractante como dímero, A al área de la interfase, V al volumen de la fase acuosa contenedora de los iones metálicos y k_{ext} a la constante de velocidad de extracción.

4.1.4 Cinética de Retroextracción

Basado en el comportamiento de retroextracción descrito por la Ecuación 7 es posible suponer que dicha reacción se lleva a cabo en etapas donde el metal se libera gradualmente del extractante. Es así como, la primera etapa de retroextracción estaría dada por la Ecuación 13.



En esta etapa el complejo metálico reacciona con un protón para formar el complejo de transición $MR_2 \cdot 2HR^+$, que permanecería en el lado orgánico de la interfase a la espera de su reacción con otro protón, y liberando un dímero de extractante.³⁹

Si se supone que esta etapa es la que controla la velocidad de retroextracción la cinética de reacción estaría dada por la Ecuación 14.

$$\frac{V}{A} \frac{d[M^{+3}]}{dt} = k_1 [MR_3 \cdot 3HR] [H^+] - k_{-1} [MR_2 \cdot 2HR^+] [(HR)_2] \quad (14)$$

El término asociado a la reacción inversa se considera despreciable a tiempos iniciales. El desarrollo matemático de esta ecuación diferencial permite obtener una expresión que da cuenta de la concentración del ión metálico en la fase acuosa de retroextracción en el tiempo, dada por la Ecuación 15. Además, este modelo considera solo la reacción de retroextracción, es así como interpretaría los datos experimentales a tiempos iniciales.

$$C_M = \frac{\overline{C}_{0M} \cdot C_{H_0^+} \left(e^{\left(k_{\text{Rext}} \frac{A}{V} (C_{H_0^+} - 3\overline{C}_{0M}) t \right)} - 1 \right)}{C_{H_0^+} e^{\left(k_{\text{Rext}} \frac{A}{V} (C_{H_0^+} - 3\overline{C}_{0M}) t \right)} - 3\overline{C}_{0M}} \quad (15)$$

En esta Ecuación 15, C_M corresponde a la concentración de ión metálico en la fase acuosa al tiempo t , \overline{C}_{0M} a la concentración inicial del complejo metálico en la fase orgánica, $C_{H_0^+}$ a la concentración inicial de protones, A al área de la interfase, V al volumen de la fase acuosa de retroextracción y k_{Rext} a la constante de velocidad de retroextracción.

4.2 Especiación Química de ETR

Las curvas de especiación química de los ETR en fase acuosa en función del pH son fundamentales para comprender el comportamiento de extracción mediante la metodología de SX. La obtención de estas curvas se realizó mediante un programa computacional adecuado.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 10 donde se consideró un rango de pH entre 1 y 10. La modelación incluyó ácido sulfúrico para el medio ácido e hidróxido de sodio para el medio alcalino. Además, en aquellos casos cuya sal de partida del ETR es un nitrato este ión se incluye en la modelación.

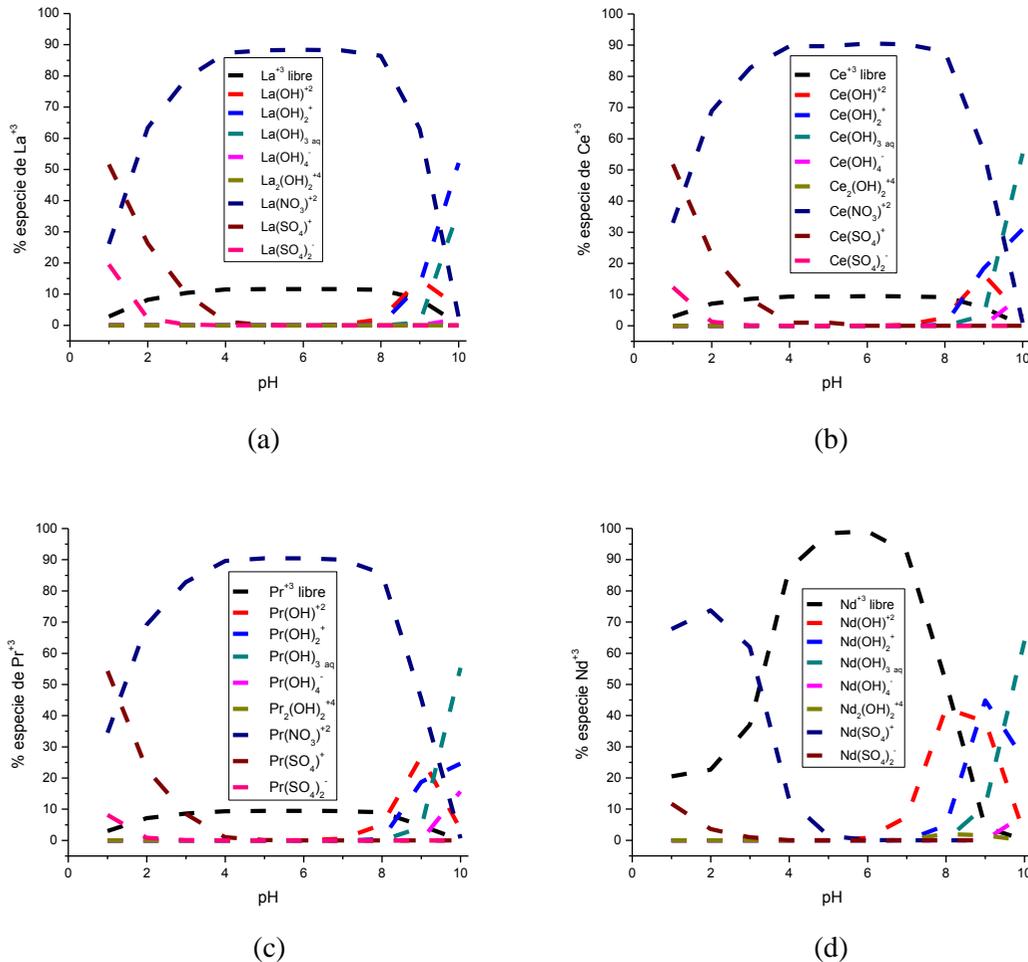


Figura 10: Curvas de especiación química de los ETR en fase acuosa en función del pH a una concentración de 50 ppm para: (a) lantano, (b) cerio, (c) praseodimio y (d) neodimio.

En general se puede observar en todos los gráficos que predomina ampliamente la especie nitrato-ETR o ETR libre. Por otro lado, es sabido que el poder ligante de la especie nitrato es muy débil y por esta razón, en términos prácticos, se puede considerar que la especie nitrato-ETR también corresponde a un ETR libre. Es así como para todos los casos predomina ampliamente la especie ETR libre entre un rango de pH de 2 a 9.

El rango de pH de trabajo considerado en todos los experimentos fue entre 1 y 5. Sin embargo, debe tenerse presente que entre pH 1 y 2 la especie ETR libre compite con la especie sulfato-ETR.

4.3 Extracción individual de ETR mediante extractantes organofosforados.

La optimización del proceso de SX implica la obtención de las condiciones en las cuales la extracción del ion metálico se produce en mayor grado. Para llevar a cabo este objetivo, el estudio considerado en esta sección comprende el comportamiento de SX de los cuatro ETR lantano, cerio, praseodimio y neodimio con los cuatro extractantes organofosforados D2EHPA, PC88A, LIX 272 y CYANEX 301. Como variables que afectan al proceso se estudiaron la concentración de cada uno de los extractantes en la fase orgánica, la concentración de cada ión metálico presente en la fase acuosa y el pH de la solución acuosa de alimentación. En todos los casos se usó kerosene como diluyente de la fase orgánica, mientras que como parámetro de medida se utilizó el porcentaje de extracción del metal (%E), el coeficiente de distribución del metal (D_M) o su logaritmo ($\log(D_M)$), según sea lo más apropiado para cada caso.

Las concentraciones iniciales de los iones metálicos utilizadas se encuentran en un rango similar al que se obtendría de una solución de lixiviación de un mineral típico de baja ley, mientras que el pH de la alimentación siempre se considera en un nivel ácido.

La primera parte del estudio da cuenta de la SX de forma individual entre los cuatro iones de los ETR con cada extractante propuesto. Posteriormente, se analiza el comportamiento de cada una de las duplas y tríos posibles y el cuarteto de ETR con cada uno de los extractantes, tomando como variable sólo el pH de la solución acuosa de alimentación.

4.3.1 Efecto de la concentración de extractante en la fase orgánica.

Se estudió el efecto de la variación de la concentración de extractante en la fase orgánica en el rango 0,96 y 40 mM sobre la extracción de cada ETR. En estos experimentos se mantiene constante la concentración inicial de ión metálico en 1 mM y el pH de la solución acuosa de alimentación en 5.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 11.

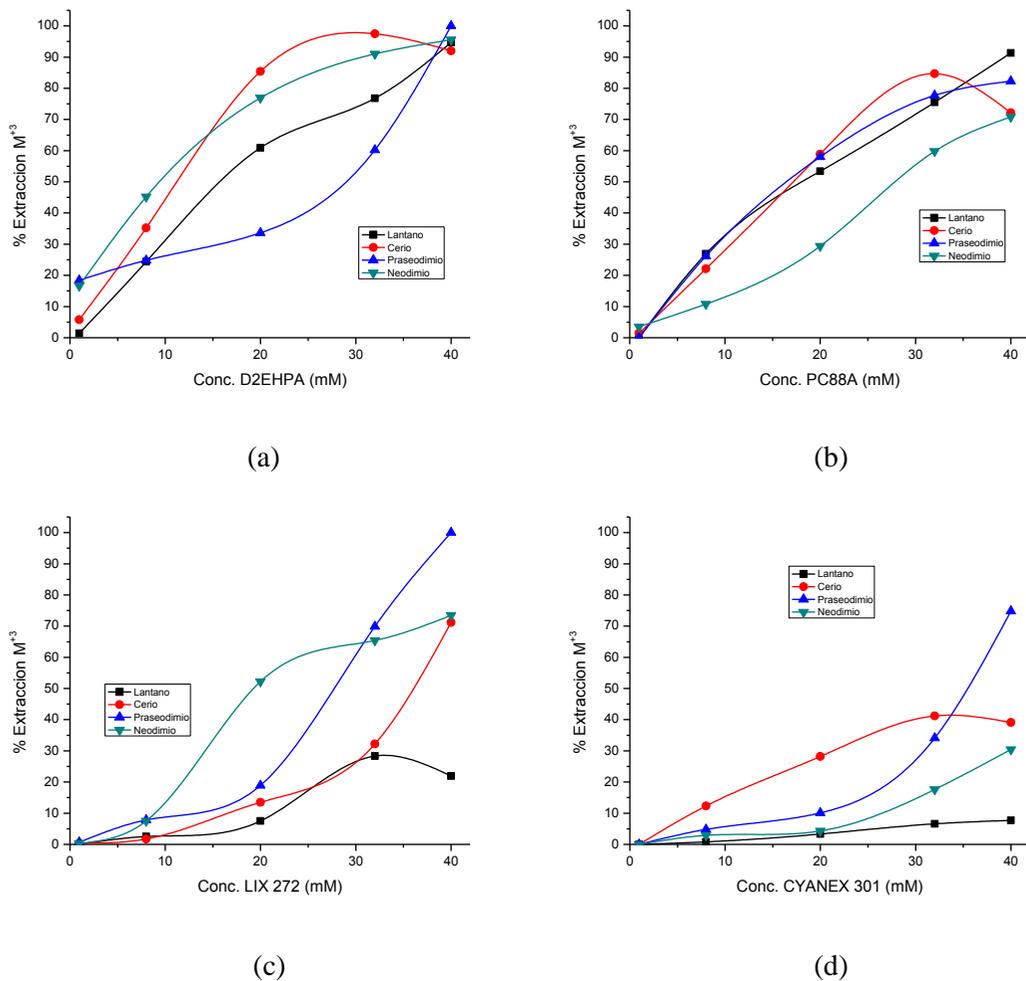


Figura 11: Comportamiento de la extracción de lantano, cerio, praseodimio y neodimio con: (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301. pH inicial 5.

En la Figura 11 se puede observar que en general el porcentaje de extracción aumenta con el incremento en la concentración del extractante en todos los casos, este comportamiento es lógico y es el esperado. Sin embargo, solo en el caso del extractante D2EHPA (Figura 11 (a)) se logra un 100% de extracción para los cuatro iones metálicos estudiados cuando se utiliza 40 mM de concentración del extractante. En el caso del extractante PC88A (Figura 11 (b)) se logra entre un 70 y 90% de extracción en el mejor de los casos, mientras que el comportamiento para los extractantes LIX 272 (Figura 11 (c)) y CYANEX 301 (Figura 11 (d)) es variable. Es así como, en el caso del extractante LIX 272 es posible extraer cuantitativamente el praseodimio con un 100% y en mucho menor grado el lantano con un 20%, aproximadamente. Asimismo, el extractante CYANEX 301 presenta un poder de extracción más débil que los anteriores, cerca de un 75% de praseodimio y menos del 10% de lantano. Este hecho de que los extractantes LIX 272 y CYANEX 301 presenten un comportamiento de extracción muy diferente para los iones ETR abre la posibilidad de plantear rutas de separación de estos elementos mediante esta técnica de SX.

Es conocido que en el orden de la serie lantano, cerio, praseodimio y neodimio, cuyos números atómicos son 57, 58, 59 y 60 respectivamente, se produce la contracción lantánida en sus iones con estado de oxidación +3. Este hecho implica que el radio iónico disminuye con el incremento del número atómico, lo que en términos de la teoría ácidos y bases duros y blandos (HSBA) permitiría considerar que los iones ETR son ácidos duros cuyo orden de dureza sería $\text{Nd}^{+3} > \text{Pr}^{+3} > \text{Ce}^{+3} > \text{La}^{+3}$. En estos mismos términos los extractantes son considerados bases duras cuya dureza disminuye en el orden $\text{D2EHPA} > \text{PC88A} > \text{LIX 272} > \text{CYANEX 301}$. Con estos antecedentes es posible analizar los resultados experimentales de extracción en base a la teoría HSBA. Es así como, el extractante D2EHPA es la base más dura y reacciona en mayor grado con los cuatro iones ETR sin discriminar (Figura 11 (a)), mientras que a medida que la dureza del extractante disminuye desde PC88A hasta CYANEX 301 se observa que el grado de extracción es menor pero con una discriminación mayor (Figuras 11 (b), (c) y (d)).^{41, 42}

4.3.2 Efecto del pH de la solución acuosa de alimentación.

Se estudió el efecto de acidez inicial de la fase acuosa de alimentación sobre la extracción de los iones metálicos ETR. Para llevar a cabo este objetivo se realizaron diferentes experimentos variando el pH inicial de la solución acuosa entre 1 y 5, mientras se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales de cada uno de los extractantes y del ión de ETR, en 40 mM y 1mM, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 12.

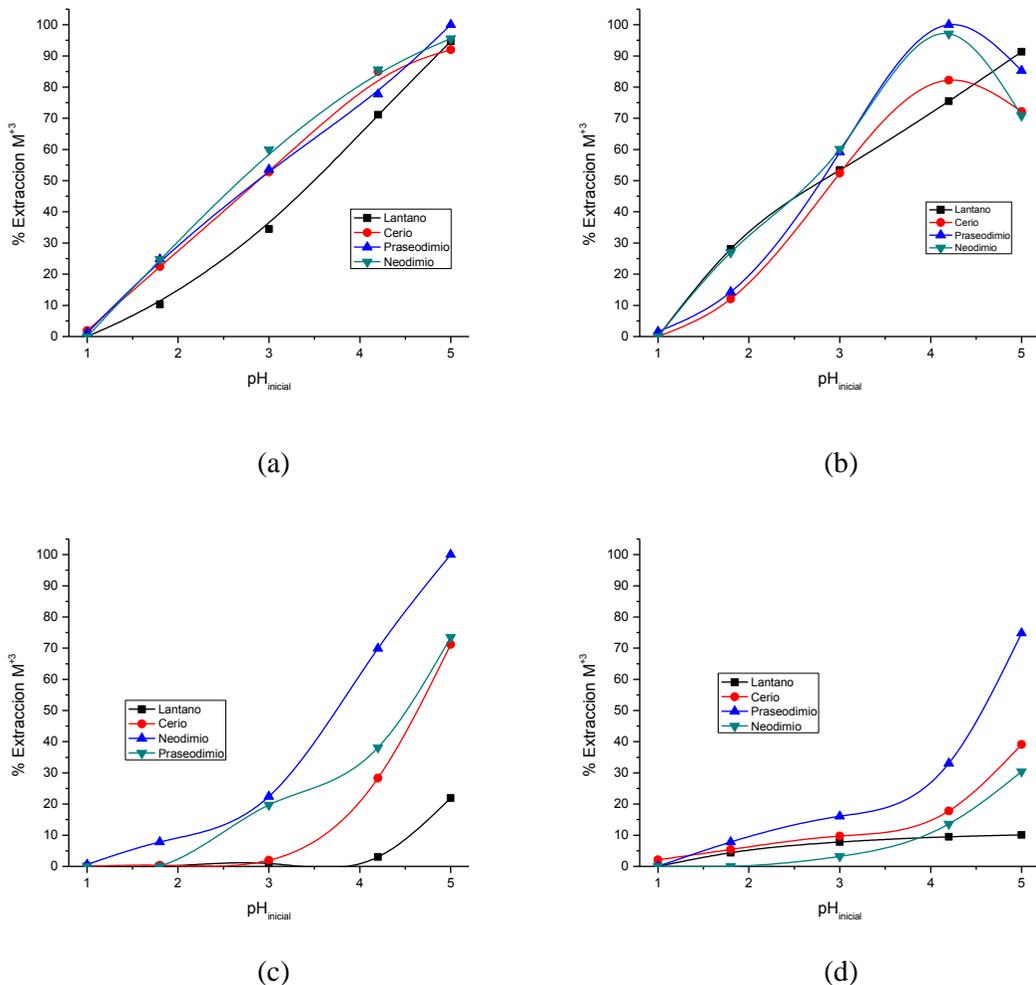


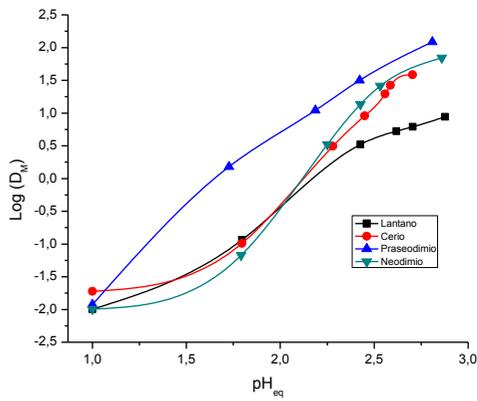
Figura 12: Efecto del pH inicial sobre el porcentaje de extracción de ión metálico ETR.

(a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

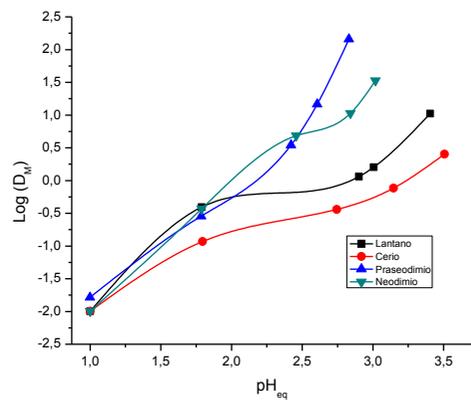
En la Figura 12 se puede observar que en general el porcentaje de extracción se incrementa con el aumento del pH inicial de la solución acuosa de alimentación en todos los experimentos realizados. En el caso del extractante D2EHPA (Figura 12 (a)) se logra entre un 90 y 100% de extracción para los cuatro iones metálicos estudiados cuando se utiliza pH inicial 5, sin una distinción práctica entre cada uno de los iones ETR. En el caso del extractante PC88A (Figura 12 (b)) se alcanza un máximo entre un 80 y 100% de extracción en el rango de pH 4 a 5 aproximadamente, y al igual que en el caso del extractante D2EHPA tampoco se observa una diferenciación clara entre el porcentaje de extracción de cada metal tierra rara. Si bien se puede observar que el porcentaje de extracción en el caso de los extractantes LIX 272 (Figura 12 (c)) y CYANEX 301 (Figura 12 (d)) se incrementa con el aumento de pH también se puede apreciar que hay diferenciación clara para los distintos ETR. Este hecho de que estos dos extractantes presenten un comportamiento de extracción muy diferente para los iones ETR permite la posibilidad de plantear otras vías de separación de estos elementos mediante esta técnica de SX.

La dependencia recíproca del grado de extracción de iones metálicos de ETR con el pH inicial de la solución acuosa de alimentación se fundamenta en la Ecuación 4. Es así como al producirse la reacción de extracción el extractante libera protones al medio acuoso y queda disponible para poder complejar al ión metálico de interés. En este contexto, se puede observar que a pH 1 no se produce reacción de extracción con ninguno de los extractantes estudiados (Figuras 12 (a), (b), (c) y (d)), mientras que a pH 5 la extracción es máxima para el rango de acidez. De acuerdo a los pK_a para los extractantes D2HEPA, PC88A, LIX 272 y CYANEX 301, cuyos valores son 3,24, 4,51, 6,37 y 2,61, respectivamente,⁴³ se refuerza el hecho de que a pH bajos la reacción de extracción está desfavorecida. Por el contrario, a pH más altos la forma desprotonada de los extractantes sería más abundante y, de este modo, disponible para reaccionar.

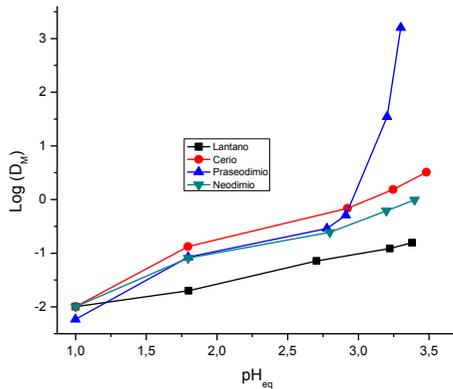
Otra forma útil de expresar los resultados es graficar el logaritmo del coeficiente de distribución del metal ($\log(D_M)$) en función del pH de equilibrio (pH_{eq}), tal como se presenta en las Figura 13 (a), (b), (c) y (d). Es así como, una separación clara de tres unidades en el eje de las ordenadas implica que se extrae 1000 veces más un elemento sobre otro.



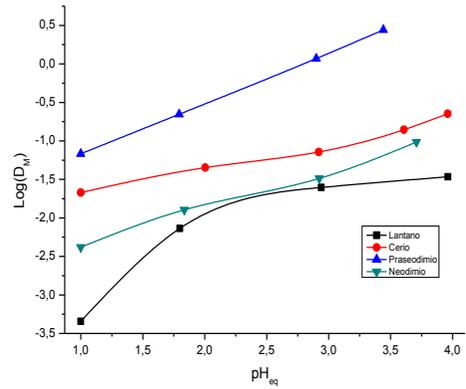
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13: Variación del logaritmo de los coeficientes de distribución del metal en función del pH de equilibrio con: (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

Una simple comparación entre las Figura 12 y 13 permite establecer que siempre el pH de equilibrio es menor al pH inicial, hecho que se debería a la liberación de los protones producto de la reacción de extracción propiamente tal.

En la Figura 13 (a) se aprecia que no sería factible proponer una ruta de separación con el extractante D2EHPA a causa de que las curvas del logaritmo de la distribución del metal se encuentran muy próximas entre sí. De igual modo, en la Figura 13 (b) podría inferirse una posible separación ya sea de praseodimio o neodimio respecto de lantano o cerio a un pH cercano a 3. En el caso del extractante LIX 272 (Figura 13 (c)) se observa claramente que el

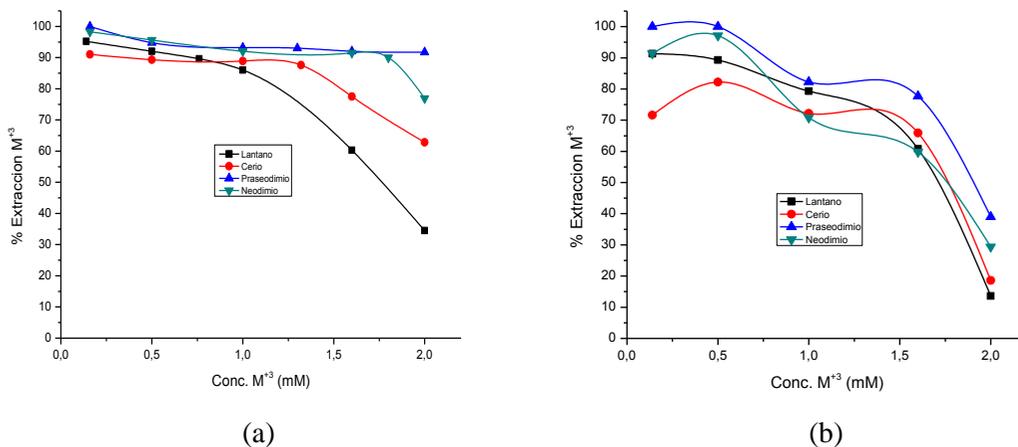
praseodimio es superior entre 2 a 3 órdenes de magnitud en su $\log(D_M)$ entre pH 3 y 3,5 aproximadamente respecto a los demás iones metálicos. Asimismo, se observa en la Figura 13(d) que la curva del elemento praseodimio se separa al menos en dos órdenes de magnitud respecto de las demás a pH de 3 a 3,5, aproximadamente.

Un análisis global de la Figura 13 indicaría que el elemento praseodimio debiera ser aislado de manera relativamente fácil de los demás elementos con los extractantes LIX 272 o CYANEX 301, al menos, mediante SX manejando adecuadamente el pH de la fase acuosa de alimentación.

4.3.3 Efecto de la concentración inicial de ión metálico en la fase acuosa.

Se estudió el efecto en la extracción de los iones metálicos de ETR contenidos en la fase acuosa de alimentación en función de la concentración inicial de los iones bajo estudio en el rango de 0,16 a 2 mM, mientras se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales de cada uno de los extractantes y el pH inicial de la solución acuosa, en 40 mM y 5, respectivamente.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 14.



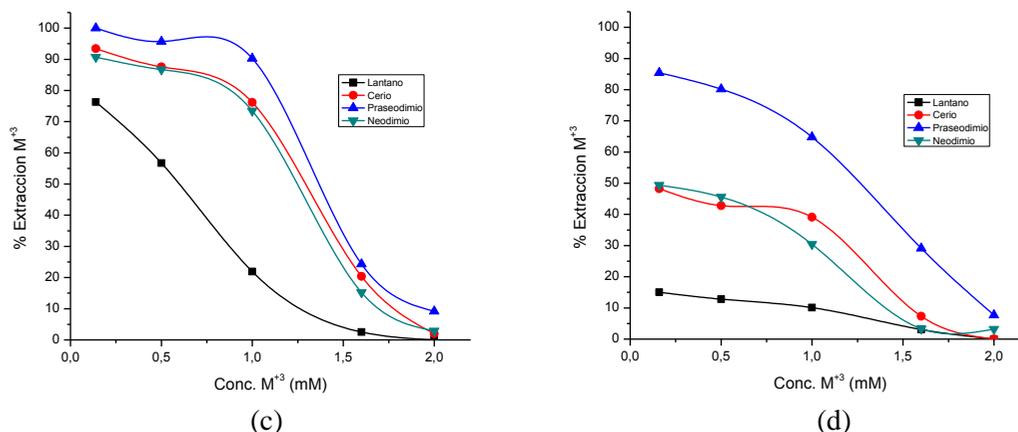


Figura 14: Efecto de la concentración inicial de iones de ETR sobre el grado de extracción con: (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

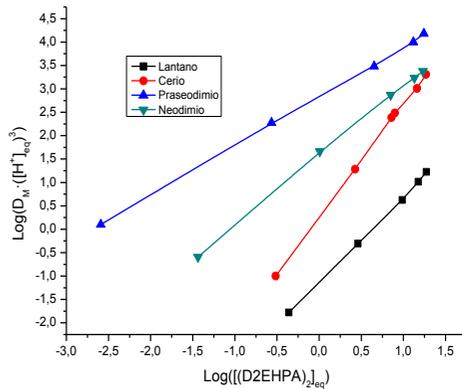
En la Figura 14 se puede apreciar que en general el grado de extracción disminuye con el incremento de la concentración de ión metálico en la solución de alimentación para los cuatro extractantes estudiados. Este comportamiento es el esperado debido al hecho que para una misma cantidad de extractante inicial se va incrementando la concentración del ETR.

Por otro lado, debería considerarse que las concentraciones iniciales de los iones metálicos que se encontrarían en una solución de lixiviación de un mineral típico de baja ley se encuentran en el rango más bajo al considerado en este estudio.

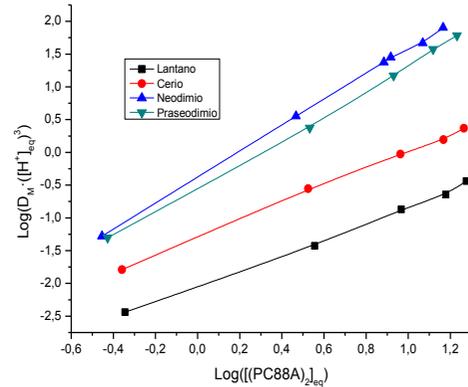
4.3.4 Equilibrio de Extracción.

Un enfoque distinto de los mismos datos experimentales obtenidos permite obtener información adicional, tan valiosa como los porcentajes de extracción y los coeficientes de distribución, así como la constante de equilibrio aparente y la estequiometría de la reacción de extracción. Para lograr este objetivo es necesario graficar el $\log(D_M \cdot [H^+]_{eq}^3)$ en función del $\log([HX]_{2,eq})$. En este contexto, si las estequiometrías de reacción de extracción son correctas en los gráficos descritos anteriormente debieran obtenerse líneas rectas, cuya pendiente permite verificar la estequiometría propuesta y el intercepto entregar la constante de equilibrio

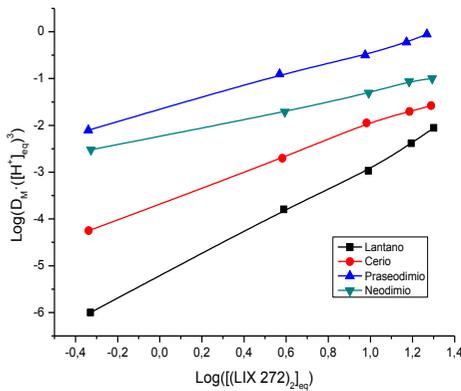
respectiva, tal como se propone en la Ecuación 5. Las Figuras 15 (a), (b), (c) y (d) presentan los gráficos log-log de $D_M \cdot [H^+]_{eq}^3$ v/s $[(HX)_2]_{eq}$ desde donde se obtendrán tales parámetros.



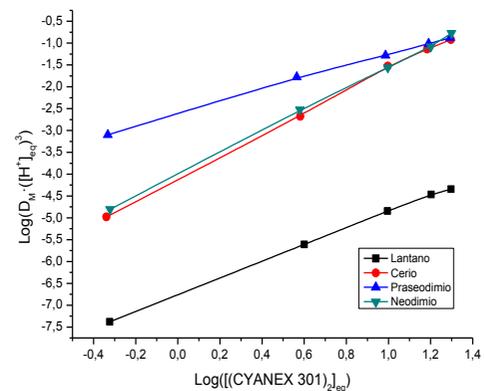
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 15: Gráficos log-log de $D_M \cdot [H^+]_{eq}^3$ v/s $[(HX)_2]$.

Como se puede observar de la Figura 15 para todos los casos se obtuvieron líneas rectas que confirman que el planteamiento de las ecuaciones que representan las reacciones de extracción es válido.

La Tabla 3 resume los resultados obtenidos de constantes de equilibrio aparente ($K_{eq,M}$) y pendiente (m) para todos los experimentos de extracción realizados.

Tabla 3: Pendientes y constantes de equilibrio aparentes de extracción.

	D2EHPA		PC88A		LIX 272		CYANEX 301	
	m	Keq	m	Keq	m	Keq	m	Keq
Lantano	1,82	0,0735	1,22	0,00896	2,38	5,94E-06	1,89	1,74E-07
Cerio	2,42	1,81	1,31	0,0506	1,67	0,000213	2,52	7,60E-05
Praseodimio	1,05	689	1,96	0,42	1,25	0,0215	1,36	0,00241
Neodimio	1,49	38	1,86	0,288	0,988	0,00587	2,46	0,0001

De la Tabla 3 se observa que las pendientes para todos los casos se encuentran en el rango entre 1 y 2,5, lo que implicaría que la cantidad de moléculas de extractante que coordinan dativamente al complejo metal-extractante es menor que la esperada, con un valor de 3, cuya carencia debiera ser suplida por moléculas de agua para completar la esfera de coordinación. Por otro lado, la variabilidad en la constante de equilibrio es mucho mayor sin embargo puede apreciarse claramente que la extracción de praseodimio es la más favorecida en todos los casos, y en menor grado consecutivo neodimio, cerio y lantano. Adicionalmente, se puede observar que desde el punto de vista de los extractantes el D2EHPA es el que más favorece la reacción de extracción y menor grado consecutivo PC88A, LIX 272 y CYANEX 301.

4.4 Retroextracción individual de ETR utilizando soluciones de H₂SO₄.

La optimización del proceso de SX involucra también la obtención de las condiciones óptimas bajo las cuales la recuperación del ion metálico desde la fase orgánica se maximiza. Para llevar a cabo este objetivo, el estudio considerado en esta sección comprende el comportamiento de retroextracción de los cuatro ETR lantano, cerio, praseodimio y neodimio desde el complejo metálico formado con cada uno de los extractantes organofosforados contenidos en la fase orgánica inicial. Estudios anteriores de extracción de iones con extractantes organofosforados indican que dicha reacción está gobernada por la ecuación 7 cuya fase acuosa inicial posee alta concentración de ácido.^{23, 44, 45, 46} Por esta razón, se consideró como única variable la concentración de H₂SO₄ de la fase acuosa de retroextracción. En todos los casos la fase orgánica estuvo constituida por soluciones cargadas de complejos metálicos ETR

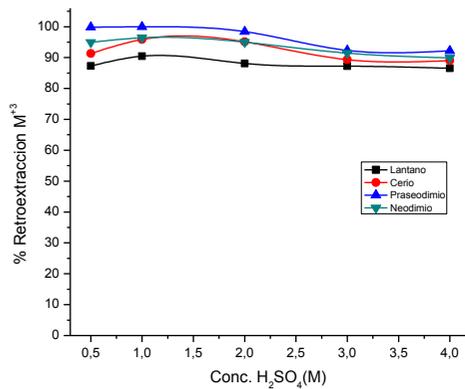
con cada uno de los extractantes disueltos en kerosene, mientras que como parámetro de medida que da cuenta de la efectividad del proceso se utilizó el porcentaje de retroextracción del metal (%Rext), dado por la Ecuación 6.

Las concentraciones iniciales de los complejos metálicos utilizados se presentan en la Tabla 4.

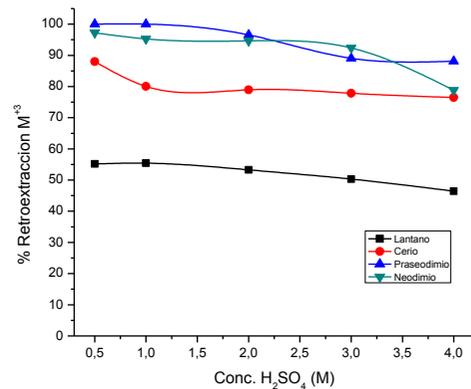
Tabla 4: Concentraciones iniciales en mM de los complejos metálicos.

Íon metálico\Extractante	D2EHPA	PC88A	LIX 272	CYANEX 301
Lantano	7,04	3,37	2,21	1,30
Cerio	5,58	4,95	3,13	3,30
Praseodimio	5,58	4,00	1,16	0,93
Neodimio	5,04	3,81	2,58	0,77

Se consideró como fase acuosa de retroextracción soluciones de ácido sulfúrico en el rango de concentraciones 0,5 y 4 M. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 16.



(a)



(b)

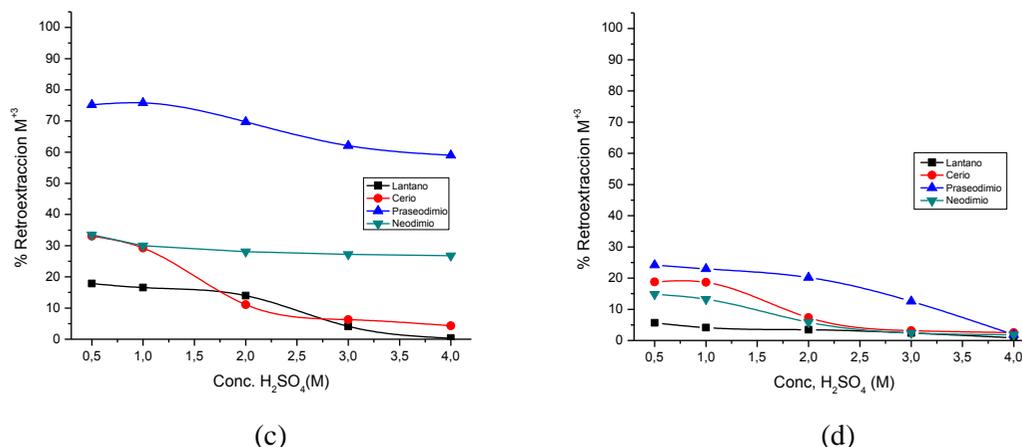


Figura 16: Efecto de la concentración de H₂SO₄ sobre el grado de retroextracción con: (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

Se observa de las Figura 16 (a), (b), (c) y (d) que en general el grado de retroextracción de los iones metálicos de ETR presenta una tendencia moderada a la disminución con el incremento de la concentración de H₂SO₄ en la fase acuosa para los cuatro extractantes estudiados. En Figura 16 (a) se observa que en los casos de los complejos D2EHPA-ETR el porcentaje de retroextracción alcanzado se encuentra en el rango de 85 a 100%. Asimismo, en el Figura 16 (b) se aprecia que en los casos de los complejos PC88A-ETR se logran porcentajes de retroextracción superiores al 75% a excepción de lantano que en el mejor de los casos se alcanzó un 55% aproximadamente. De la misma manera, de la Figura 16 (c) se observa que en los casos de los complejos LIX 272-ETR se logran porcentajes de retroextracción en el rango de 60-75% para el praseodimio, mientras que el lantano y cerio se recuperan en muy bajos porcentajes (inferiores a 10%) en el rango 3 a 4 M de concentración de ácido y en el caso del neodimio dicho porcentaje permanece relativamente constante alrededor del 30%. En forma similar, se observa en la Figura 16 (d) que para el caso de los complejos CYANEX 301-ETR los mejores resultados se obtienen con 25, 20, 15 y 5% de retroextracción, aproximadamente, para los iones praseodimio, cerio, neodimio y lantano, respectivamente. Esta condición se logra cuando la concentración de ácido sulfúrico es de 0,5 M.

Un análisis de los resultados de retroextracción permite considerar concentraciones de 0,5 M de H₂SO₄ como condición óptima para ser considerado en el estudio cinético. Los datos experimentales para esta condición óptima de retroextracción, además, permiten obtener

información adicional de importancia para comprender la reacción misma, tales como las constantes de equilibrio químico aparente a través de la Ecuación 8 y cuyos valores se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5: Constantes de equilibrio químico aparente de retroextracción.

Ión metálico\Extractante	D2EHPA	PC88A	LIX 272	CYANEX 301
Lantano	3,40E-04	5,60E-05	6,27E-06	2,48E-06
Cerio	5,65E-04	4,01E-04	1,67E-05	4,05E-06
Praseodimio	3,83E-02	2,96E-03	1,72E-04	1,64E-05
Neodimio	1,10E-03	2,12E-03	1,57E-05	8,06E-06

En la Tabla 5 se observa en general que el praseodimio es el ión metálico que ve más favorecida su liberación hacia la fase acuosa desde la fase orgánica cargada. Asimismo, se puede observar que los complejos D2EHPA-ETR son los más lábiles, liberando más fácilmente el metal ETR hacia la fase acuosa. Por el contrario, los complejos CYANEX 301-ETR son los que presentan mayor dificultad en la liberación del ión metálico. Por lo tanto, se puede establecer que la retroextracción se ve favorecida, tanto para los extractantes como para los iones metálicos, de acuerdo a los órdenes: D2EHPA>PC88A>LIX 272>CYANEX 301 y $\text{Pr}^{+3}>\text{Nd}^{+3}>\text{Ce}^{+3}>\text{La}^{+3}$, respectivamente.

4.5 Optimización de parámetros que afectan la extracción.

Debido a la complejidad del sistema estudiado, ya que la eficiencia del proceso de extracción tiene una dependencia multifactorial, no se han obtenido claramente las condiciones en las cuales se produciría el mayor grado de extracción para cada uno de los iones de los ETR con cada uno de los extractantes. Con el objeto de encontrar de manera más eficiente las condiciones que permitan maximizar la extracción de los elementos estudiados, se recurrió al diseño de experimentos para la optimización del proceso.^{47, 48}

De acuerdo al rango de trabajo de concentraciones de los iones metálicos de ETR, asemejándose a una solución de lixiviación real, se utilizó un diseño compuesto central rotacional para tres factores (concentración del ión, concentración del extractante y pH fase acuosa de alimentación) por cada uno de los extractantes. Ello da lugar a 14 experimentos más tres experimentos centrales utilizados para evaluar el error experimental. En la Tabla 6 se detalla el conjunto de experimentos que se realizaron.

Tabla 6: Conjunto de experimentos del diseño compuesto central rotacional.

Nº Experimento	Conc. M^{+3}	Conc. HX	pH
1	1	-1	-1
2	0	- α	0
3	0	0	0
4	α	0	0
5	0	0	α
6	-1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	- α	0	0
10	0	0	0
11	0	α	0
12	-1	-1	-1
13	1	1	-1
14	0	0	0
15	0	0	- α
16	-1	1	-1
17	1	-1	1

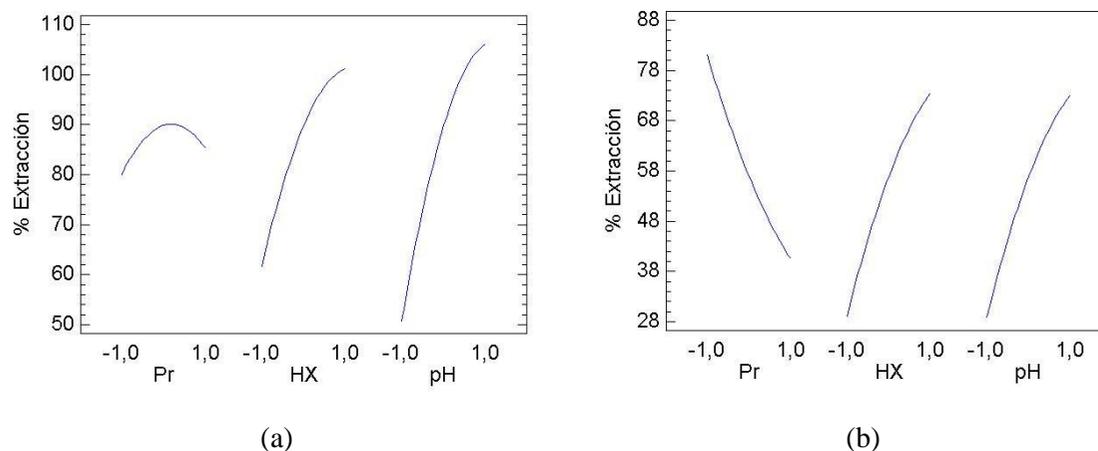
En esta Tabla 6 los términos - α , -1, 0, 1 y α corresponden a valores codificados que indican una condición para cada uno de las variables en consideración. De acuerdo al rango de concentraciones necesarias para estas variables los valores naturales de los términos indicados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Valores naturales para los valores codificados.

V. Codificado	Conc. M^{+3} (mM)	Conc. HX (mM)	pH
- α	0,16	0,96	1
-1	0,5	8	1,8
0	1	20	3
1	1,6	32	4,2
α	2	40	5

Los experimentos llevados a cabo según los valores indicados en la Tabla 7 permiten evaluar el efecto que tienen cada uno de los factores estudiados (concentración de ión metálico de ETR, concentración de extractante y pH inicial de la fase acuosa) sobre la eficiencia de extracción, representados a través de una carta o gráfico de Pareto. Por otra parte, es posible modelar la extracción en función de estos factores representando el modelo mediante superficies de respuesta y encontrar las condiciones óptimas de extracción.

En la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos para el ión metálico praseodimio con los cuatro extractantes, donde se indican el porcentaje de extracción en función de las variables: concentración de ión metálico de praseodimio, concentración de extractante y pH de la fase acuosa. Mientras que para los otros iones se presentan en el Anexo.



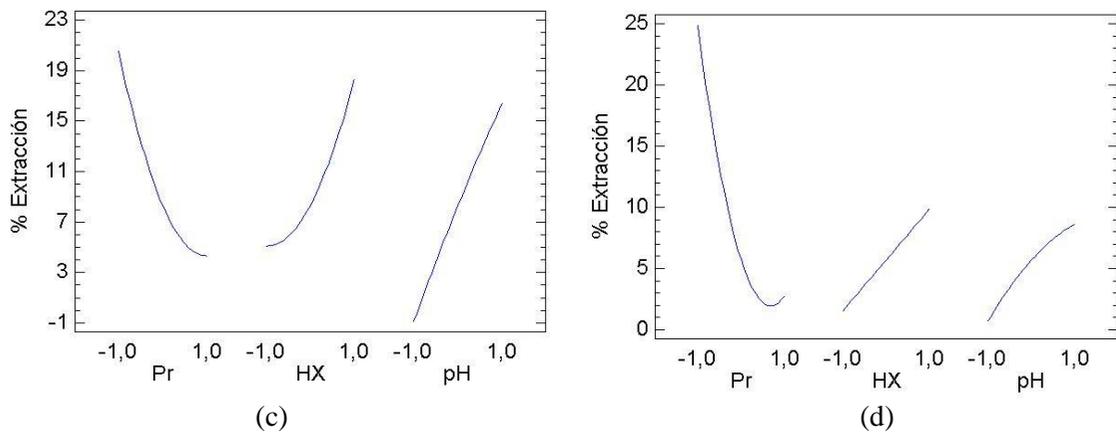


Figura 17: Comportamiento de la extracción de praseodimio en función de las distintas variables. (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

En la Figura 17 se observa que en general el porcentaje de extracción disminuye con el incremento de la concentración inicial de praseodimio, a excepción del extractante D2EHPA que exhibe un valor máximo. Del mismo modo, dicho porcentaje se incrementa con el aumento de la concentración del extractante respectivo y de los pH iniciales sin alcanzar un máximo en el rango estudiado.

Los porcentajes de extracción del ión metálico de ETR experimentales máximos predichos por el modelo estadístico y las condiciones óptimas bajo los que estos se alcanzan se presentan en la Tabla 8. Estos resultados fueron obtenidos por un análisis de los datos presentados en la Figura 17 y el Anexo.

Tabla 8: Resultados obtenidos mediante el diseño estadístico aplicado.

Ión Metálico	Extractante	CONDICIONES INICIALES OPTIMAS			RESPUESTA OBTENIDA
		[M ⁺³] (mM)	[HX] (mM)	pH	%E
La ⁺³	D2EHPA	0,16	40	5	95,2
	PC88A	0,16	40	5	91,3
	LIX 272	0,16	40	5	76,8
	CYANEX 301	0,16	40	5	10,1
Ce ⁺³	D2EHPA	1,32	23	4,4	87,7
	PC88A	0,16	40	5	72,2
	LIX 272	1,8	40	5	21,9
	CYANEX 301	0,16	40	5	39,1
Pr ⁺³	D2EHPA	1,3	28	4,1	95,6
	PC88A	0,16	40	4,3	96,5
	LIX 272	0,16	40	5	99,9
	CYANEX 301	0,16	40	5	74,8
Nd ⁺³	D2EHPA	1,8	40	3,4	95,6
	PC88A	0,16	40	5	70,8
	LIX 272	0,16	40	5	73,5
	CYANEX 301	0,16	40	5	30,4

En la Tabla 8 se resumen todos los resultados del diseño estadístico de experimentos planteado en las Tablas 6 y 7. Una visión más clara de ver estos resultados es posible obtenerla en los gráficos de superficie de respuesta indicados en el Anexo, donde se pueden apreciar incrementos, disminuciones, máximos y/o mínimos del porcentaje de extracción en función de las tres variables estudiadas. Exceptuando los casos de los iones metálicos lantano y neodimio con el extractante CYANEX 301, el ajuste entre el modelo y los datos experimentales fue satisfactorio, con valores de r^2 superiores al 70% (ver tabla en Anexo). Debe considerarse que los porcentajes de extracción más bajos se obtuvieron, comparativamente, con los iones metálicos lantano y neodimio, en cuyos casos errores experimentales típicos implicarían enormes desviaciones del modelo aplicado.

Un análisis general de este diseño estadístico de experimentos permite establecer que el porcentaje de extracción se incrementa con el aumento de la concentración del extractante respectivo, aumento del pH inicial y la mínima concentración de ión metálico. Es así como, los valores fueron máximos cuando la concentración de extractante fue de 40 mM, el pH inicial fue de 5 y la concentración del ión metálico de ETR fue de 0,16 mM. En este contexto, el mejor resultado de extracción se logró para el caso del ión metálico praseodimio con valores superiores al 75% de extracción en todos los casos. Desde el punto de vista del extractante el que produjo los mejores resultados de extracción fue el extractante D2EHPA, con valores superiores al 87% de extracción en todos los casos.

4.6 Separación de los iones de los ETR.

Mediante un análisis de los resultados obtenidos en la etapa de SX de los iones ETR individuales se propuso una serie de experimentos con condiciones bajo las cuales podrían obtenerse separaciones efectivas de ellos. Para llevar a cabo este objetivo, se sometió a un equilibrio de extracción una solución acuosa que contiene los cuatro iones metálicos de ETR con una fase orgánica adecuada, y posteriormente se contactó la fase orgánica cargada resultante con una solución de retroextracción, tal como se representa en la Figura 18.

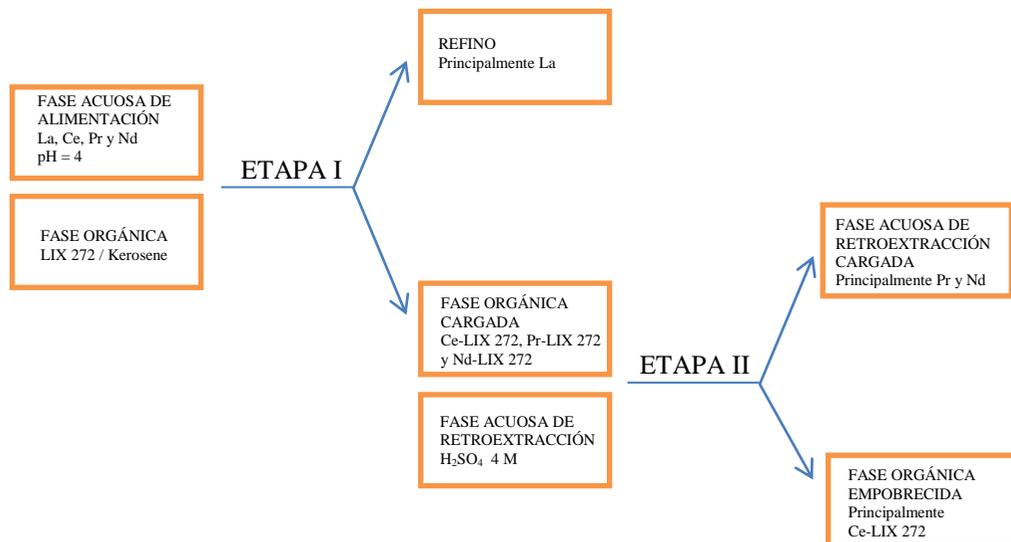


Figura 18: Diagrama de flujo para el proceso de separación de ETR.

El diagrama de flujo presentado en la Figura 18 muestra un proceso de separación de iones metálicos de ETR en dos etapas. La Etapa I consistió en una extracción mediante el contacto de una fase acuosa de alimentación, que contiene 1 mM de cada uno de los cuatro iones metálicos a pH 4, con una fase orgánica del extractante de LIX 272 en el rango 40 y 160 mM. Bajo estas condiciones se esperaba que se extrajese gran parte del praseodimio y neodimio, y en un menor grado el cerio, quedando remanente en el refinado principalmente el lantano. La fase orgánica resultante de esta extracción se contactó con una solución de ácido sulfúrico de concentración 4 M en la Etapa II. Con esto se esperaba que tanto el praseodimio como el neodimio fuesen liberados hacia la fase acuosa en desmedro del cerio que permanecería mayoritariamente en la fase orgánica. Con esto, el problema se reduciría solamente a la separación de praseodimio y neodimio.

Como se discutió previamente, la liberación de protones afecta la eficiencia del proceso de extracción mismo. Es por ello, que los experimentos de separación se llevaron a cabo utilizando una solución acuosa de alimentación tamponada con el objetivo de evitar la caída del pH y de este modo incrementar la eficiencia de extracción del proceso en la Etapa I.

Como parámetro de medida de la efectividad del proceso se consideraron los porcentajes de extracción y de retroextracción, así como también los factores de separación, dados por las Ecuaciones 1, 6 y 9, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9: Porcentajes de extracción y retroextracción, y sus respectivos coeficientes de separación.

Condición I: Conc. LIX 272 inicial 40 mM							
Etapa I	% Extracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{Ce/La}$	$S_{Pr/La}$	$S_{Nd/La}$
	4,9	45,8	53,0	55,5	16,4	21,9	24,2
Etapa II	% Retroextracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{La/Ce}$	$S_{Pr/Ce}$	$S_{Nd/Ce}$
	97,6	25,9	100	100	9,8	-	-
Condición II: Conc. LIX 272 inicial 80 mM							
Etapa I	% Extracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{Ce/La}$	$S_{Pr/La}$	$S_{Nd/La}$
	44,2	87,7	90,9	91,9	9,0	12,5	12,9
Etapa II	% Retroextracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{La/Ce}$	$S_{Pr/Ce}$	$S_{Nd/Ce}$
	100	100	100	100	≈ 1	≈ 1	≈ 1
Condición III: Conc. LIX 272 inicial 120 mM							
Etapa I	% Extracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{Ce/La}$	$S_{Pr/La}$	$S_{Nd/La}$
	76,4	96,5	97,9	97,5	8,5	14,1	12,2
Etapa II	% Retroextracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{La/Ce}$	$S_{Pr/Ce}$	$S_{Nd/Ce}$
	100	100	100	100	≈ 1	≈ 1	≈ 1
Condición IV: Conc. LIX 272 inicial 160 mM							
Etapa I	% Extracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{Ce/La}$	$S_{Pr/La}$	$S_{Nd/La}$
	88,9	98,5	99,4	99,1	8,4	21,9	13,2
Etapa II	% Retroextracción				Coeficientes de Separación		
	La	Ce	Pr	Nd	$S_{La/Ce}$	$S_{Pr/Ce}$	$S_{Nd/Ce}$
	98,8	100	100	100	≈ 1	≈ 1	≈ 1

En la Tabla 9 se observa que para la etapa de extracción la Condición I es la única que permitiría una separación efectiva de lantano desde la solución de alimentación. Bajo esta condición se alcanzaría una extracción menor al 5% para lantano, mientras que para el cerio, praseodimio y neodimio se lograría una extracción entre 46 y 56%. A medida que se incrementa

la concentración de extractante en la fase orgánica la separación pierde eficiencia al incrementarse con ello la extracción de lantano. Los altos coeficientes de separación del cerio, praseodimio y neodimio con respecto al lantano para la Condición I confirman la extracción preferencial de los tres metales en desmedro del lantano. Del mismo modo, para la etapa de retroextracción la Condición I permite separar en cierto grado el cerio de los restantes metales, alcanzándose un 26% de retroextracción para el cerio y sobre 98% para el lantano, praseodimio y neodimio.

Una proyección de los factores de separación logrados bajo las Condiciones I y II permiten generar los gráficos de la Figura 19, que dan cuenta del grado de pureza alcanzado en la fase acuosa resultante de la Etapa I mediante sucesivos contactos, manteniendo las condiciones de trabajo.

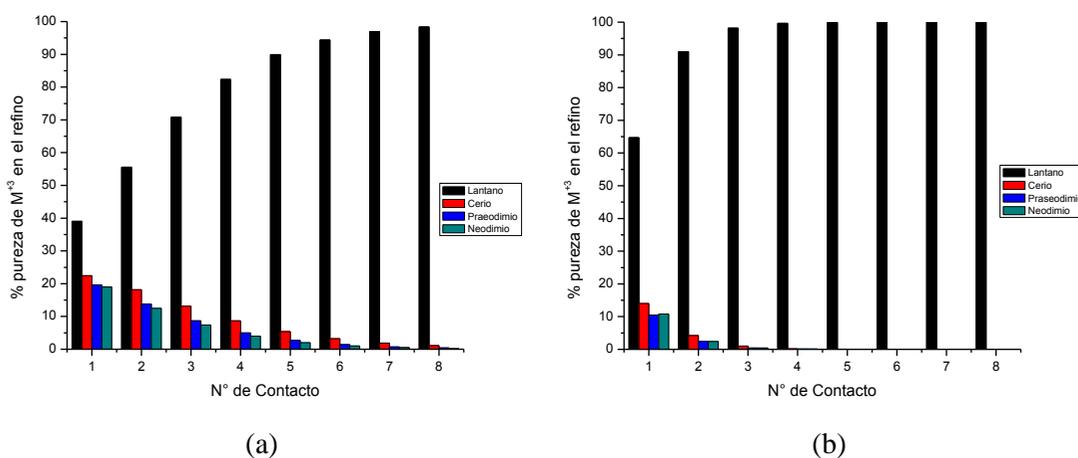


Figura 19: Grado de pureza de los iones metálicos en el refino por cada contacto.

(a) 40 mM de LIX 272 y (b) 80 mM de LIX 272.

La Figura 19 muestra una proyección del grado de pureza de los iones metálicos de ETR que se lograrían de 1 a 8 contactos bajo las Condiciones I y II de la Tabla 9. En la Figura 19 (b) se observa que al cuarto contacto se logra obtener un refino constituido mayoritariamente por lantano. Sin embargo, la alta extracción de lantano en el primer equilibrio haría inviable la separación bajo esta condición. Mientras que, en la Figura 19 (a) se observa que en el octavo equilibrio se lograría obtener un refino constituido mayoritariamente por lantano permitiendo la recuperación cercana al 70% del lantano inicial.

A partir de los resultados obtenidos para la Etapa II bajo la Condición I se puede proyectar un proceso de retroextracción en varios contactos que permitiría aislar en forma efectiva el ión metálico de cerio. La Figura 20 da cuenta del grado de pureza que se alcanzaría en la fase acuosa resultante para cada una de los contactos planteados.

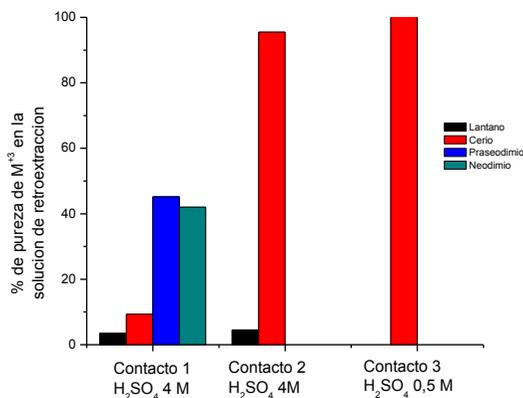


Figura 20: Grado de pureza de los iones metálicos en la fase acuosa de retroextracción para sucesivos contactos en la Etapa II.

En la Figura 20 se presentan los resultados de la proyección de los grados de pureza que se alcanzarían para cada uno de los iones metálicos de ETR al equilibrio en la fase acuosa para cada una de los sucesivos contactos de la Etapa II. En el Contacto 1 se obtiene una fase acuosa constituida principalmente por praseodimio y neodimio, mientras que, el lantano y cerio se encuentran presentes en porcentajes no mayores a 10%. La fase orgánica resultante quedaría constituida mayoritariamente por complejos de cerio-LIX 272 y algo de lantano-LIX 272. En un segundo contacto esta fase orgánica 1 con solución de retroextracción fresca se obtendría una fase acuosa 2 constituida principalmente por 95,5% de cerio y 4,5% de lantano. Mientras que, la fase orgánica producto resulta con una pureza de 99,97% de cerio-LIX 272 y 0,03% de lantano-LIX 272. En un último contacto de retroextracción se propone contactar esta fase orgánica 2 resultante con una fase acuosa fresca de 0,5 M de H₂SO₄, lo que provocaría la transferencia cuantitativa hacia la fase acuosa de los metales remanentes. De este modo se obtendría como producto una fase acuosa final con un 99,98 % de pureza de cerio con un rendimiento global del proceso de un 54,8%.

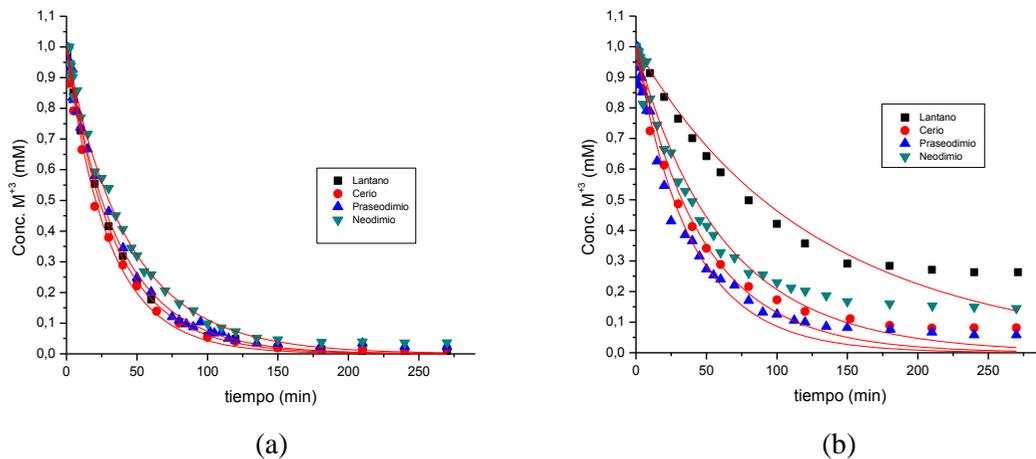
4.7 Cinética de extracción y retroextracción

Se estudió la transferencia de iones metálicos entre las fases en el tiempo con el objetivo de obtener las curvas de variación de la concentración de iones metálicos en fase acuosa en el tiempo. De esta forma se evaluó la posibilidad de aplicar un modelo cinético a los datos experimentales que permita interpretar el mecanismo de reacción interfacial y determinar constantes cinéticas.

4.7.1 Cinética de extracción

Se estudió la variación de la concentración de iones metálicos de ETR en la fase acuosa de alimentación en función del tiempo. Se mantuvieron constantes la concentración inicial de extractante en la fase orgánica y de iones metálicos en la solución de alimentación en 40 y 1 mM, respectivamente, mientras que el pH inicial de esta última es 5.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 21.



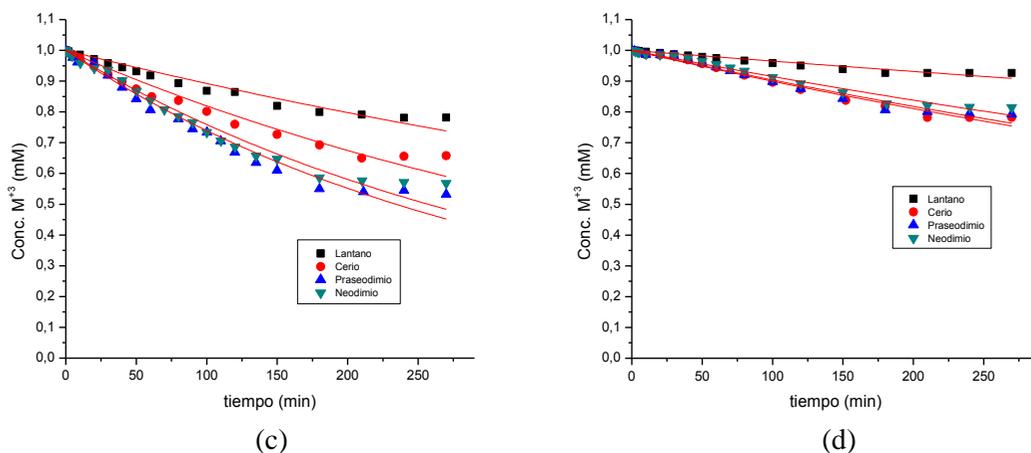


Figura 21: Variación de concentraciones de iones metálicos de ETR en la fase acuosa en el tiempo con: (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

En esta Figura 21 los datos experimentales están dados por las figuras geométricas respectivas y el modelo cinético planteado de acuerdo a la Ecuación 12 mediante las líneas continuas. En todos los casos se observa que existe una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo cinético a tiempos iniciales, mientras que a tiempos mayores se aprecia divergencia entre ellos de acuerdo a lo esperado debido a que el modelo solo consideró la reacción de extracción.

Dicho ajuste permitió además determinar las constantes de velocidad para cada uno de los casos. Tales constantes se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Constantes cinéticas de extracción obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético planteado.

	D2EHPA			PC88A		
	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²
Lantano	6,53	4,51E-05	0,99969	1,69	2,48E-03	0,96915
Cerio	7,37	8,80E-04	0,99317	4,67	2,26E-03	0,98077
Praseodimio	6,06	3,52E-04	0,99747	5,69	1,58E-03	0,98811
Neodimio	5,07	4,20E-04	0,99694	3,59	3,12E-03	0,9703
	LIX 272			CYANEX 301		
	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²
Lantano	0,241	2,90E-04	0,95682	0,0749	4,62E-05	0,94421
Cerio	0,424	6,31E-04	0,96197	0,224	1,18E-04	0,98291
Praseodimio	0,649	8,03E-04	0,97101	0,214	1,55E-04	0,9742
Neodimio	0,591	7,46E-04	0,96884	0,188	1,17E-04	0,97572

En la Tabla 10 se observa que en general es el praseodimio el que reacciona más rápidamente con todos los extractantes y también en general el lantano reacciona más lentamente. Del mismo modo, se observa que el extractante que reacciona de manera más rápida con los iones metálicos es el D2EHPA y en menor grado consecutivo PC88A, LIX 272 y CYANEX 301.

4.7.2 Cinética de retroextracción

Se estudió la variación de la concentración de iones metálicos de ETR en la fase acuosa de retroextracción en función del tiempo. Las concentraciones iniciales de complejo extractante-ETR en la fase orgánica fueron las mismas que las indicadas en la Tabla 4. Mientras que las concentraciones iniciales de ácido sulfúrico fue de 0,5 M para todos los casos.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 22.

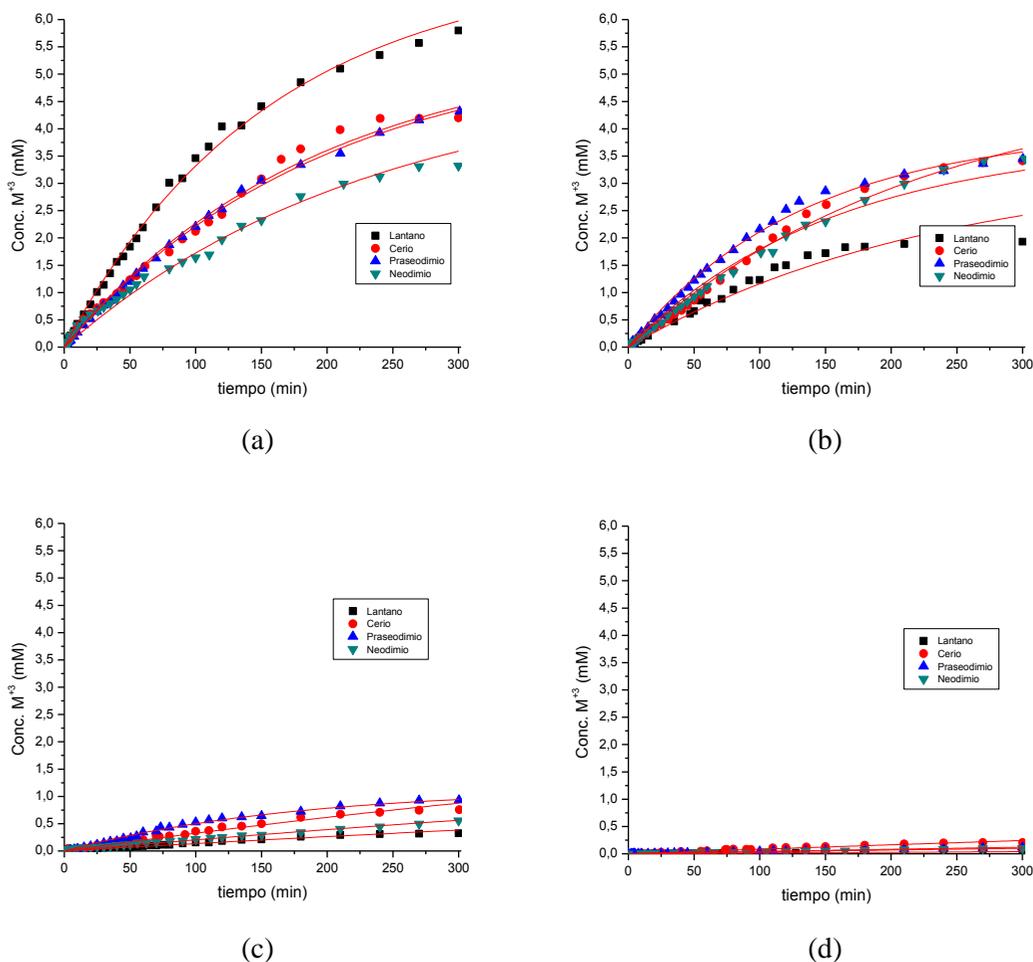


Figura 22: Variación de concentraciones de iones metálicos de ETR en la fase acuosa de retroextracción en el tiempo con: (a) D2EHPA, (b) PC88A, (c) LIX 272 y (d) CYANEX 301.

En esta Figura 22 los datos experimentales están dados por las figuras geométricas indicadas y el modelo cinético planteado de acuerdo a la Ecuación 15 mediante las líneas continuas. Se mantuvo escala del eje de las ordenadas, para permitir una mejor visualización del grado de extracción, comparativamente. En todos los casos se observa que existe una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo cinético al menos a tiempos iniciales, mientras que a tiempos mayores se aprecia divergencia entre ellos en los casos de los complejos D2EHPA-ETR y PC88A-ETR, Figuras 22 (a) y (b) respectivamente.

Dicho ajuste permitió además determinar las constantes de velocidad para cada uno de los casos. Tales constantes se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11: Constantes cinéticas de retroextracción obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético planteado.

	D2EHPA			PC88A		
	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²
Lantano	5,29E-02	9,44E-03	0,99741	3,48E-02	2,37E-02	0,95355
Cerio	4,31E-02	1,42E-02	0,99303	3,67E-02	1,15E-02	0,9913
Praseodimio	4,17E-02	1,51E-03	0,99919	6,21E-02	5,66E-03	0,99595
Neodimio	3,45E-02	1,23E-02	0,98909	5,25E-02	1,35E-02	0,9892
	LIX 272			CYANEX 301		
	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²	k (cm ⁴ /mmol·min)	χ^2	r ²
Lantano	5,19E-03	3,18E-04	0,96652	8,14E-04	3,65E-06	0,96241
Cerio	9,01E-03	1,22E-03	0,97885	2,09E-03	1,24E-04	0,97341
Praseodimio	4,66E-02	8,19E-04	0,99085	3,78E-03	3,33E-06	0,99744
Neodimio	6,76E-03	3,63E-04	0,9837	3,82E-03	3,28E-06	0,99638

En la Tabla 11 se observa que en general los complejos D2EHPA-ETR y PC88A-ETR son los que más rápidamente liberan los iones de ETR. Asimismo, el complejo CYANEX 301-ETR es el que los libera más lentamente.

4.7.3 Separación de los iones de los ETR mediante propiedades cinéticas.

Como producto de estudio de separación de iones ETR utilizando los equilibrios de extracción se propuso un diagrama de flujos, dado por la Figura 18, que diera cuenta de la separación de dichos iones. Sin embargo, no se logró proponer una ruta efectiva para la separación de la dupla praseodimio-neodimio.

Sería posible utilizar las propiedades cinéticas como herramienta de separación de iones en aquellos casos donde se producen constantes cinéticas con diferencias de un orden o más de magnitud. Un análisis de los resultados obtenidos en la sección 4.7 nos permite proponer sólo las reacciones de retroextracción para proyectar una metodología factible para separar la dupla

praseodimio-neodimio provenientes de la fase orgánica donde se encuentran complejados con el extractante LIX 272.

En la Tabla 11 se observa que la retroextracción para los complejos Pr-LIX 272 y Nd-LIX 272 presentan constantes cinéticas de al menos un orden de magnitud de diferencia, específicamente la retroextracción del complejo Pr-LIX 272 es casi 7 veces la del complejo con neodimio. Una proyección de estos resultados considerando como condiciones iniciales 1 mM de cada uno de los complejos en fase orgánica retroextraído con un H_2SO_4 0,5 M se observa en la Figura 23, donde se representan el porcentaje de metal liberado y el grado de pureza alcanzados en la fase acuosa de retroextracción en el tiempo.

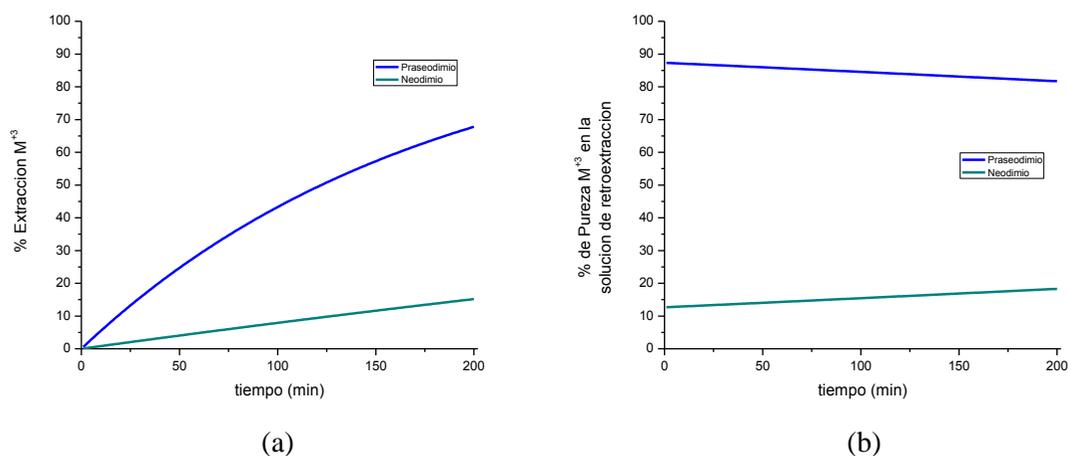


Figura 23: Separación cinética de praseodimio y neodimio desde los complejos con LIX 272 (a) % de retroextracción en función del tiempo y (b) % de pureza en la fase acuosa en el tiempo.

La Figura 23 (a) muestra el aumento en el porcentaje de retroextracción de los iones metálicos de praseodimio y neodimio en el tiempo en diferentes magnitudes. La liberación de praseodimio hacia la fase acuosa en el tiempo siempre es superior a la del neodimio, alcanzándose un máximo a los 200 minutos con porcentajes de retroextracción de 68% y 15% para el praseodimio y neodimio, respectivamente. Por otro lado, la Figura 23 (b) presenta los porcentajes de pureza de ambos metales alcanzados en el tiempo, donde se observa una leve disminución en el grado de pureza de la fase acuosa resultante. Debe efectuarse un balance entre la cantidad de metales liberados y el grado de pureza alcanzados para obtener una metodología de separación efectiva entre ambos iones ETR.

5 CONCLUSIONES

1. La modelación de especiación de los iones ETR en fase acuosa permite ver que estos iones se encuentran prácticamente como iones libres en el rango de trabajo requerido, de pH 1 a 5.
2. Se comprobó que entre mayor sea la concentración de extractante en la fase orgánica, mayor será el grado de extracción para todos los casos.
3. Se determinó que en el rango práctico de trabajo el valor óptimo de pH de la fase acuosa de alimentación es 5. La eficiencia de extracción para todos los casos se incrementa con el aumento en el pH inicial de la fase acuosa.
4. Se demostró que bajas concentraciones de ión metálico de ETR en la solución acuosa de alimentación favorecen su grado extracción.
5. En términos generales, el praseodimio es el ión metálico que se extrae mayoritariamente con todos los extractantes estudiados y en menor grado consecutivo el neodimio, cerio y lantano.
6. Se determinó que los extractantes D2EHPA y PC88A poseen altas eficiencias de extracción en gran parte del rango de pH de trabajo, sin embargo, estos no permiten una separación efectiva de los iones metálicos de ETR. Por otro lado, el extractante CYANEX 301 logra separar en cierto grado los iones metálicos, sin embargo, sus eficiencias de extracción son muy bajas, mientras que, el extractante LIX 272 alcanza medianas eficiencias de extracción y posee la capacidad para separar algunos de los iones metálicos de ETR.
7. La concentración óptima de ácido sulfúrico para la etapa de retroextracción es de 0,5 M. Bajo esta condición, se alcanzan altas eficiencias de recuperación de todos los iones desde los complejos D2EHPA-ETR y PC88A-ETR. Por el contrario, para el caso del complejo CYANEX 301-ETR se alcanzan bajas eficiencias de retroextracción para todos los iones metálicos bajo esta condición, mientras que, para el LIX 272-ETR se alcanzan altos porcentajes de retroextracción solamente para el praseodimio.
8. Se encontró que para el caso del complejo LIX 272-ETR se genera una condición de separación efectiva de los iones metálicos cuando se utilizan soluciones de retroextracción de ácido sulfúrico concentrado.

9. Se comprobó que la ruta de separación de iones metálicos propuesta cumple en cierta medida con el objetivo planteado. En una primera etapa de extracción se logró incrementar la pureza del lantano en la solución acuosa hasta un 40%, aproximadamente. Mientras que, en una segunda etapa de retroextracción se logró aislar cerca del 74% del cerio con un 98,8% de pureza.
10. Los estudios cinéticos de extracción indican que el praseodimio es el que reacciona más rápidamente con todos los extractantes y también que en general el lantano es el que reacciona más lentamente. Del mismo modo, se determinó que el extractante D2EHPA reacciona más rápidamente con los iones metálicos ETR y en menor grado consecutivo los extractantes PC88A, LIX 272 y CYANEX 301.
11. Los estudios cinéticos de retroextracción determinaron que los complejos D2EHPA-ETR y PC88A-ETR liberan más rápidamente los iones de ETR. Asimismo, el complejo CYANEX 301-ETR es el que los libera más lentamente.
12. Las proyecciones de equilibrio de extracción y retroextracción realizadas darían cuenta de una separación con LIX 272 de lantano en 8 extracciones sucesivas, generando un refino con una pureza del 98,3% con un nivel de recuperación cercano al 70% del lantano inicial. Mientras que, el cerio se recuperaría con un 99,98% de pureza y con rendimiento global de 55% en tres retroextracciones sucesivas. La proyección cinética muestra una posible separación de la dupla praseodimio y neodimio controlando el tiempo del proceso SX. Sin embargo, estos resultados deberán ser comprobados en estudios posteriores.

6 BIBLIOGRAFIA

-
- 1 Amedzake P., Brown E., Hömmerich U., Trivedi S. y Zavada J., "Crystal growth and spectroscopic characterization of Pr-doped KPb_2Cl_5 for mid-infrared laser applications", *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9): 2015-2019, (2008).
 - 2 Wang H. y Akid R., "Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel", *Corrosion Science*, 50(4): 1142-1148, (2008).
 - 3 Zhang W.Y., Stoica M., Eckert J., Yu P. y Jiang J.Z., "Preparation of bulk $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ nanocomposite magnets with high rare earth content", *Intermetallics*, 16(3): 341-344, (2008).
 - 4 Saito T., "Magnetic properties of anisotropic Sm-Fe-N bulk magnets produced by spark plasma sintering method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(13): 1893-1897, (2008).
 - 5 Xiaoqin Z., Qudong W., Yizhen L., Yanping Z., Wenjiang D. y Yunhu Z., "Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, 112(1): 17-23, (2001).
 - 6 Gao L., Chen R. y Han E. H., "Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2): 379-384, (2009).
 - 7 Fujimoto H., Shimada H. y Yoshizawa S., "Mechanical properties of DyBaCuO superconducting bulks", *Physica C: Superconductivity*, 463-465: 374-378, (2007).
 - 8 Service R. F., "Nations Move to Head Off Shortages of Rare Earths", *Science*, 327: 1596-1597, (2010).
 - 9 Jiang Y., Shibayama A., Liu K. y Fujita T., "A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass", *Hydrometallurgy*, 76(1-2): 1-9, (2005).
 - 10 Porcher P., Sáez Puche R., Maestro P. y Cascales C., "Tierras raras: materiales avanzados", *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, ISSN 1575-3417, N° 4:11-26, (2000).
 - 11 Minoru I., "Purification of rare earth metals", *Vacuum*, 47(6-8): 885-887, (1996).

-
- 12 Hedrick J. B., "Rare earths, the lanthanides, yttrium and scandium", *Mining Engineering*, 57(6): 50-52, (2005).
- 13 Haxel G. B., Hedrick J. B. y Orris G. J., "Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology", *U.S. Geological Survey*, Fact Sheet 087-02, (2002).
- 14 Roskill, "The economics of rare earth and yttrium", 13^a edición, Information Services, London, (2007).
- 15 Gagliardi M., "Rare Earths: Worldwide Markets, Applications, Technologies", *BBC Research*, AVM018F, (2009).
- 16 Lynas Corporation Ltd., "Rare earths: What are their prices?", http://www.lynascorp.com/page.asp?category_id=1&page_id=25.
- 17 Metal-Pages, "Metal Prices - Minor metals prices", <http://www.metal-pages.com/metalprices/>.
- 18 Valderrama L., Pavez O y Peres A., "Diversificando la minería; Tierras Raras, una Revisión", Megadirectorio de la Minería y Empresas de Servicios: 38-43, (2002).
- 19 Gupta C.K. y Krishnamurthy N., "Extractive Metallurgy of Rare Earths", CRC Press, Estados Unidos, 158-191, (2004).
- 20 Alexandratos S. D. y Ripperger K. P., "Synthesis and characterization of high-stability solvent-impregnated resins", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(12): 4756-4760 (1998).
- 21 Juang R. S., "Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants", *Proceedings of the National Science Council Republic of China A*, 23: 353-364 (1999).
- 22 Sato T., Sato K., "Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines", *Hydrometallurgy*, 25: 281-291, (1990).
- 23 Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C. y Basualto C., "The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate", *Minerals Engineering*, 8 (8): 893-904, (1995).
- 24 Fang W., Sheng-ming X., Lin-yan L., Song-zhe C., Gang X. y Jing-ming X., "Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19: 468-473, (2009).

-
- 25 Nishihama S., Sakaguchi N., Hirai T. y Komasaawa I., "Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid", *Hydrometallurgy*, 64: 35-42, (2002).
- 26 Benedetto J., Ciminelli V. y Neto J., "Comparison of extractants in the separation of samarium and gadolinium", *Minerals Engineering*, 6 (6): 597-605, (1993).
- 27 Fontana D. y Pietrelli L., "Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant", *Journal of Rare Earths*, 27 (5): 830-833, (2009).
- 28 Bhattacharyya S.N. y Ganguly K.M., "The effect of complexing agents on the extraction of lanthanides by di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid", *Hydrometallurgy*, 32 (2): 201-208, (1993).
- 29 Thakur N., Jayawant D., Iyer N. y Koppiker K., "Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC88A", *Hydrometallurgy*, 34 (1): 99-108, (1993).
- 30 Idiris M., Fazlul M. y Saad B., "Solvent extraction of lanthanum (III) from acidic nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene", *Hydrometallurgy*, 63 (1): 75-84, (2002).
- 31 Seung M., Young J., Soo J. y Seop G., "Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A", *Separation and Purification Technology*, 46: 72-78, (2005).
- 32 Tong S., Zhao X., Song N., Jia Q., Zhou W. y Liao W., "Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex302", *Hydrometallurgy*, 100(1-2): 15-19, (2009).
- 33 Kondo K., Xi L. y Matsumoto M. "Extraction equilibrium and kinetics of neodymium with diisodecylphosphoric acid", *Hydrometallurgy*, 44 (3): 321-330, (1997).
- 34 Fritz J., Johnson M. y Lane W., "Spectrophotometric determination of rare earths", *Analytical Chemistry*, 30 (11): 1776-1779, (1958).
- 35 Kaczmarek M., Meinrath G., Lis S. y Kufelnicki A., "The Interaction of Arsenazo III with Nd(III)—A Chemometric and Metrological Analysis", *Journal of Solution Chemistry*, 37: 933-946, (2008).

-
- 36 Kao H., Yen P. y Juang R., “Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester”, *Chemical Engineering Journal*, 119: 167-174, (2006).
- 37 Seop G., Uchikoshi M., Mimura K. y Isshiki M., “Distribution coefficients of La, Ce, Pr, Nd, and Sm on Cyanex 923, D2EHPA, and PC88A impregnated resins”, *Separation and Purification Technology*, 67, 79-85, (2009).
- 38 Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D. y Zhang G., “Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid”, *Hydrometallurgy*, 101 (1-2): 41-47, (2010).
- 39 El-Hefny N. W., “Kinetics and mechanism of extraction and stripping of neodymium using a Lewis cell”, *Chemical Engineering and Processing*, 46: 623-629, (2007).
- 40 Geist A., Nitsch W. y Kim J., “On the kinetics of rare-earth extraction into D2EHPA”, *Chemical Engineering Science*, 54 (12): 1903-1907, (1999).
- 41 Shriver D. F. y Atkins P.W., “Inorganic Chemistry”, 3a edición, Oxford University Press, Reino Unido: 167-169, (1999).
- 42 Morais C.A. y Ciminelli V.S.T., “Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction”, *Hydrometallurgy*, 73 (3-4): 237-244, (2004).
- 43 Wang X., Li W., Meng S. y Li D., “The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81: 761-766, (2006).
- 44 Chang C., Chiu T., Hoh Y. y Wang W., “Separation of iron from zirconium in concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction”, *Hydrometallurgy*, 17 (1): 1-13, (1986).
- 45 Lanagan M. D. y Ibane D. C., “The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex[®] 272”, *Minerals Engineering*, 16 (3): 237-245, (2003).
- 46 Gouvea L. R. y Morais C. A., “Development of a process for the separation of zinc and copper from sulfuric liquor obtained from the leaching of an industrial residue by solvent extraction”, *Minerals Engineering*, 23 (6): 492-497, (2010).
- 47 Araujo P. W. y Brereton R. G., “Experimental design I. Screening”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15 (1): 26-31, (1996).
- 48 Araujo P. W. y Brereton R. G., “Experimental design II. Optimization”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15 (2): 63-70, (1996).

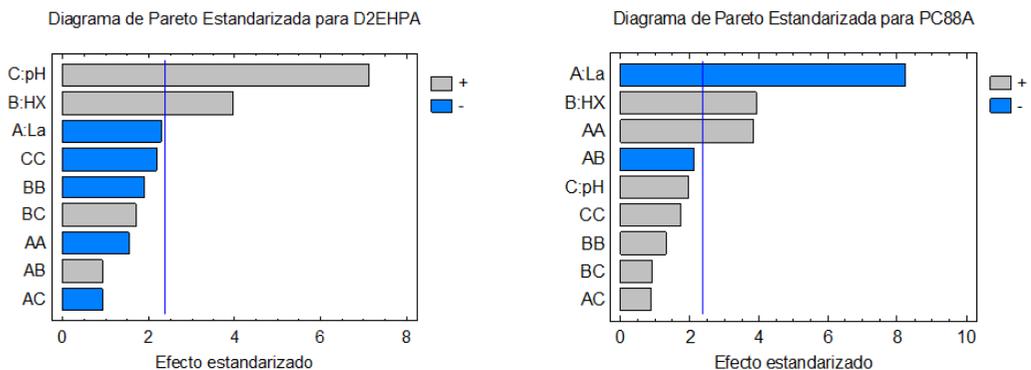
ANEXO: RESULTADOS DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.

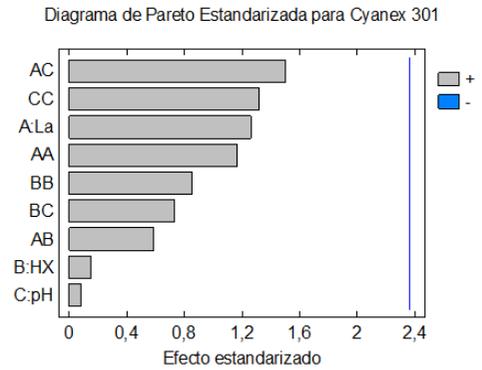
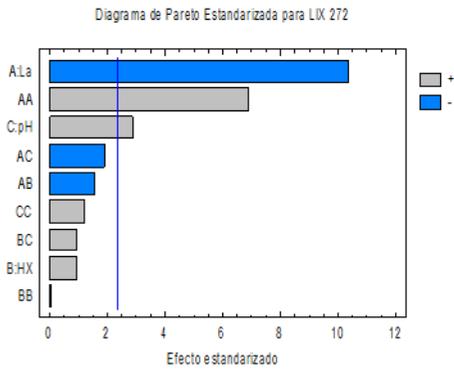
1. Tabla que resume los r^2 para los ajustes de los datos experimentales de cada uno de los iones metálicos con cada uno de los extractantes. Se considera como un mínimo aceptable para tal efecto un 70%.

Metal\Extractante	D2EHPA	PC88A	LIX 272	CYANEX 301
Lantano	92,3	93,9	96,2	50,8
Cerio	86,3	82,7	70,5	92,2
Praseodimio	86,1	93,1	70,8	95,6
Neodimio	91,6	93,6	86,0	51,0

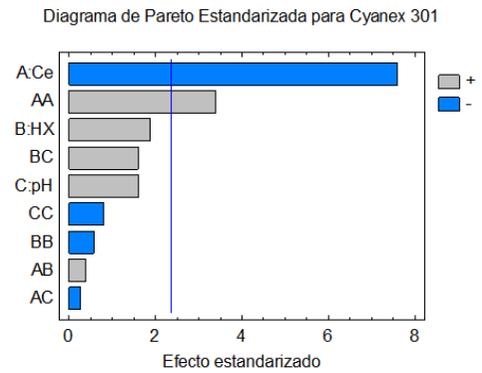
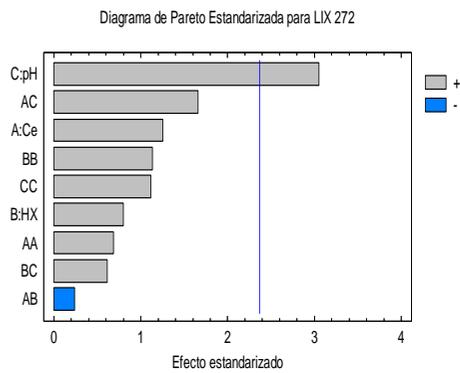
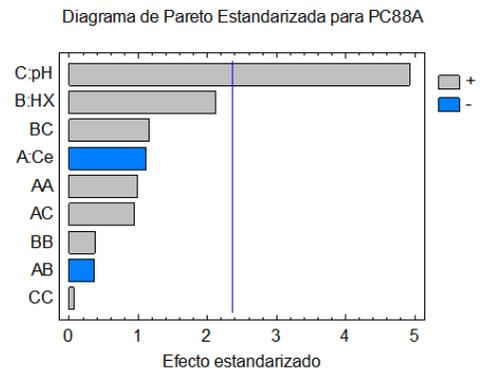
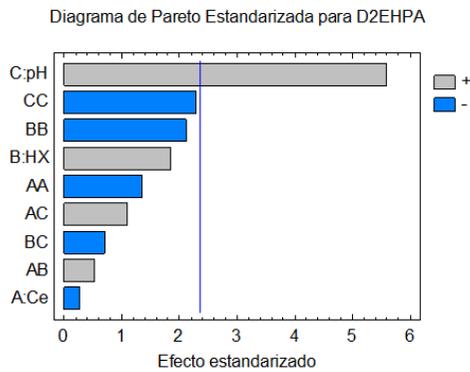
2. Diagrama de Pareto estandarizados que indican la magnitud del efecto que tiene cada una de las variables por si sola y sus interacciones sobre la eficiencia de extracción.

➤ Lantano (III)

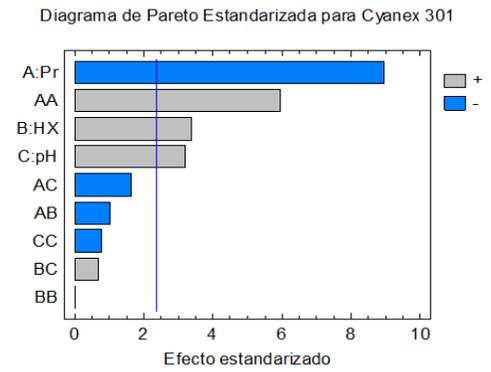
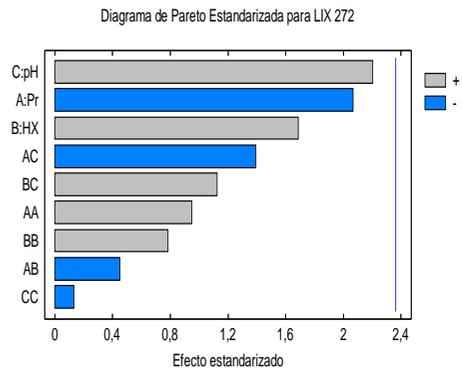
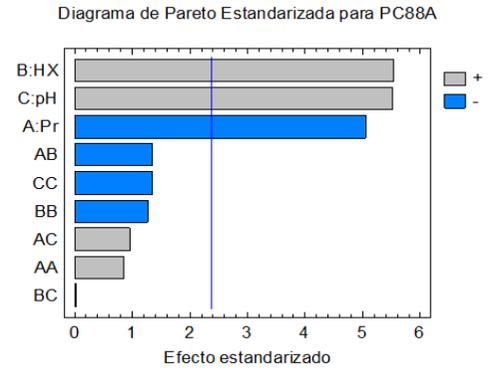
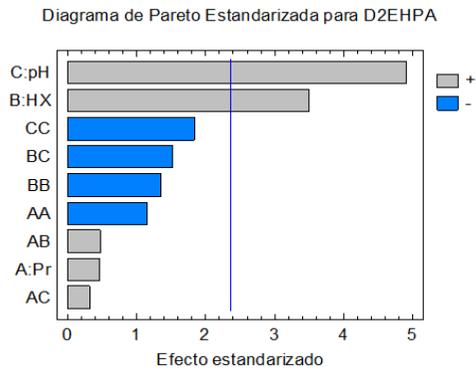




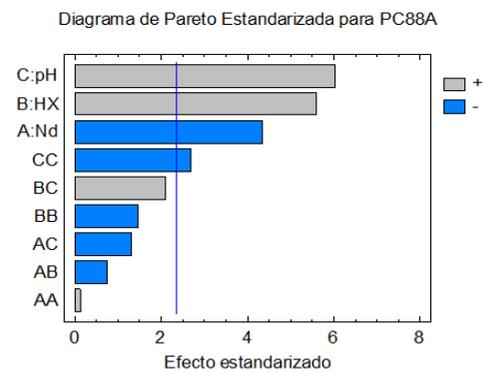
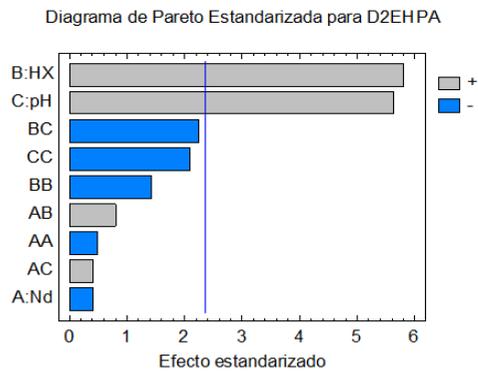
➤ Cerio (III)

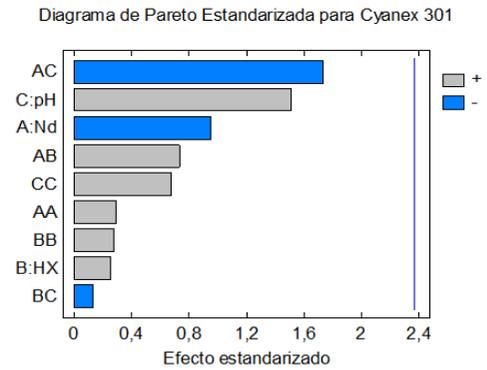
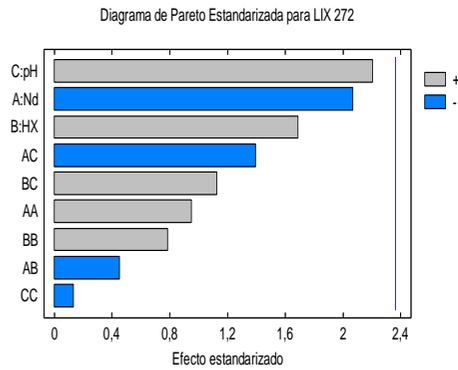


➤ Praseodimio (III)



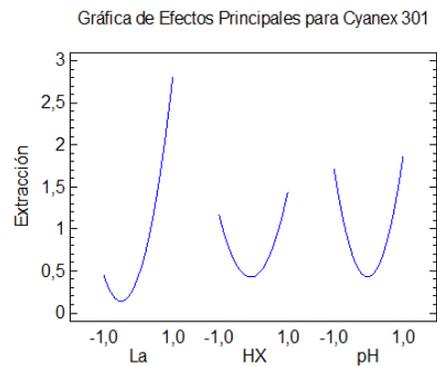
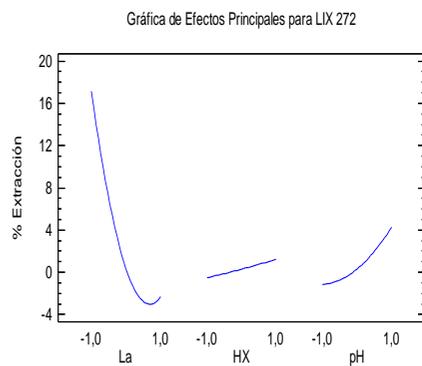
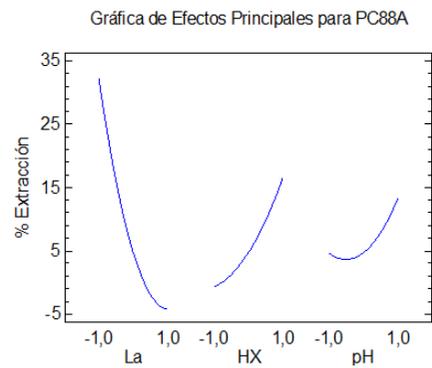
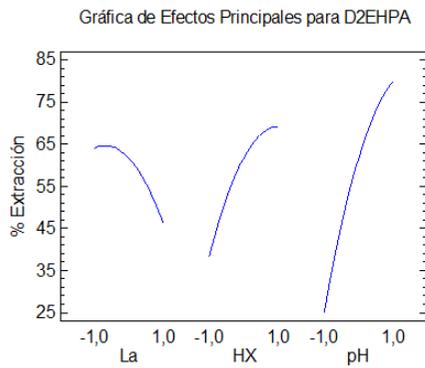
➤ Neodimio (III)



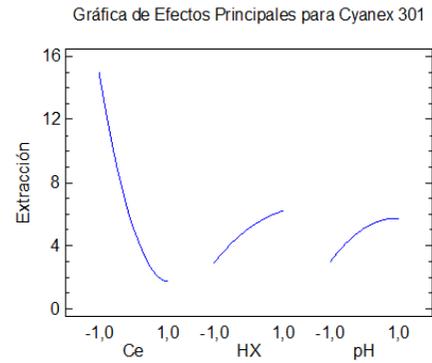
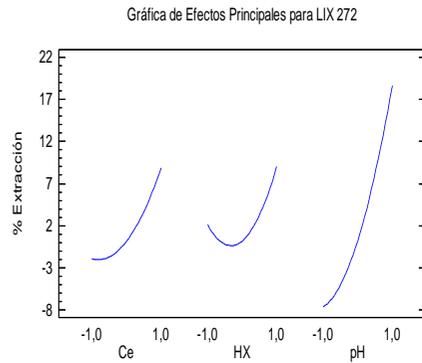
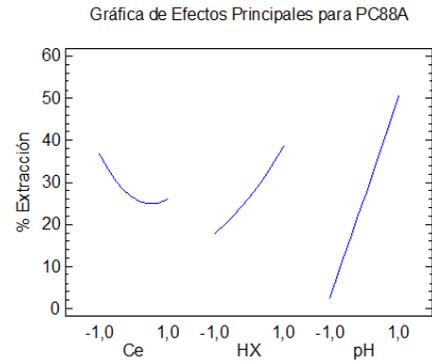
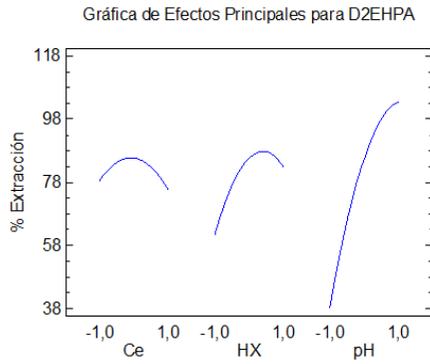


3. Porcentaje de extracción en función de las variables: concentración de ión metálico de ETR, concentración de extractante y pH de la fase acuosa.

➤ Lantano (III)

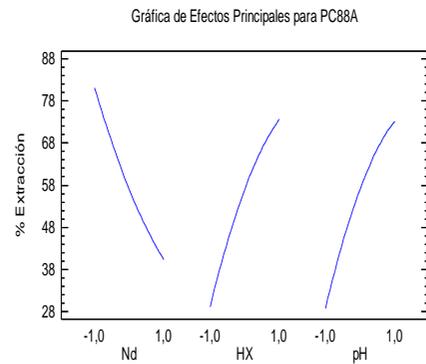
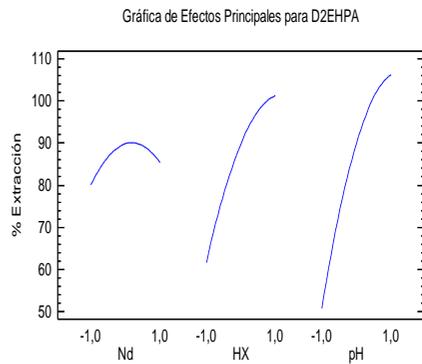


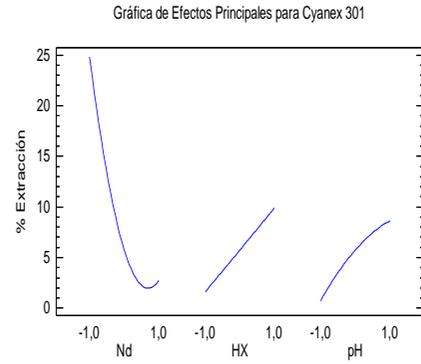
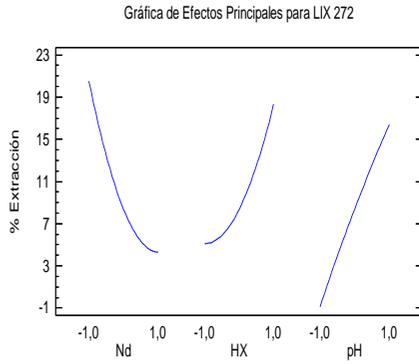
➤ Cerio (III)



➤ Praseodimio (III): presentados en la Figura 17 (a), (b), (c) y (d).

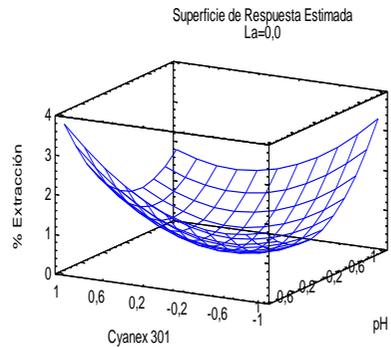
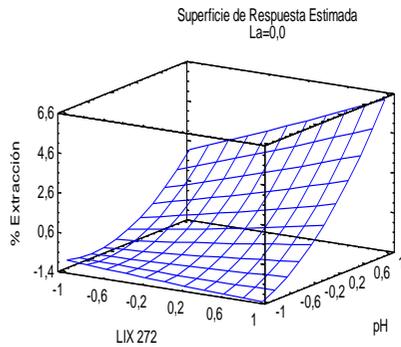
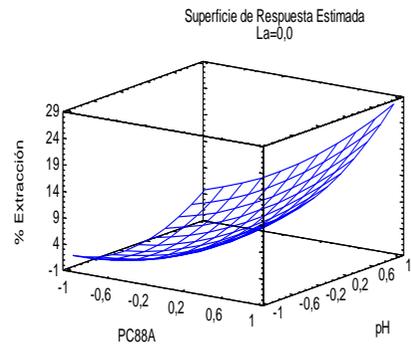
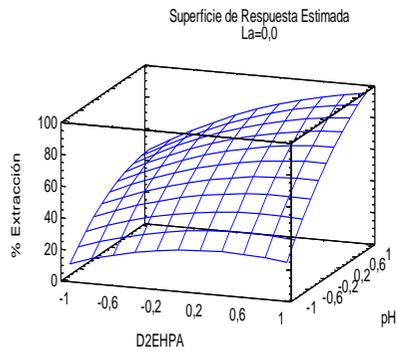
➤ Neodimio (III)



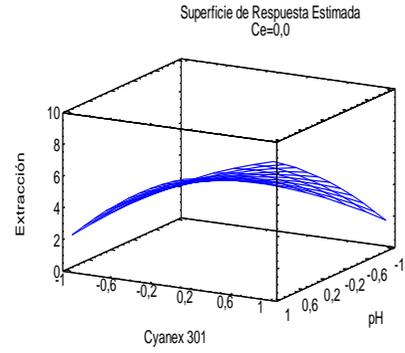
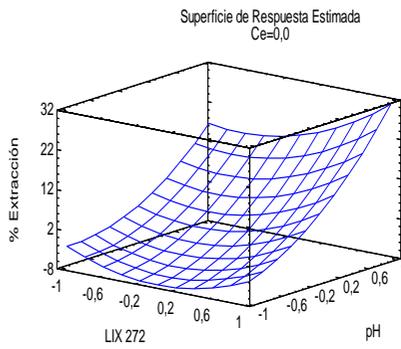
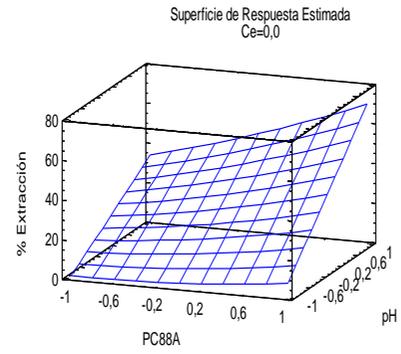
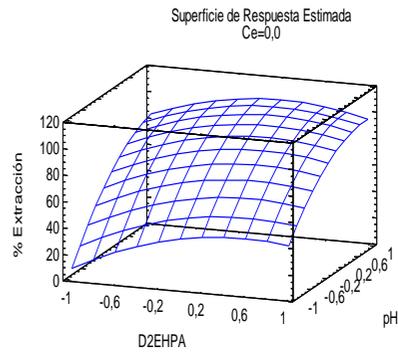


4. Superficie de respuesta estimada para cada uno de los iones metálicos con cada uno de los extractantes, en los que se presentan los porcentajes de extracción en función de la concentración de extractante y el pH inicial de la fase acuosa, manteniendo constante la concentración de ión metálico de ETR en el valor central dado por el diseño planteado.

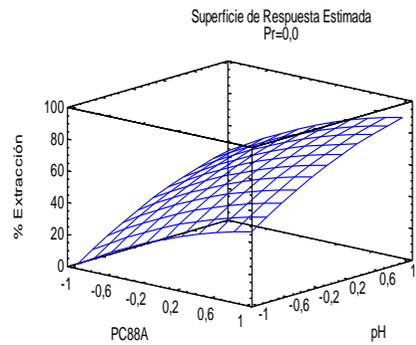
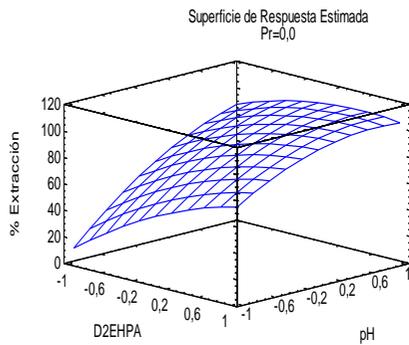
➤ Lantano (III)

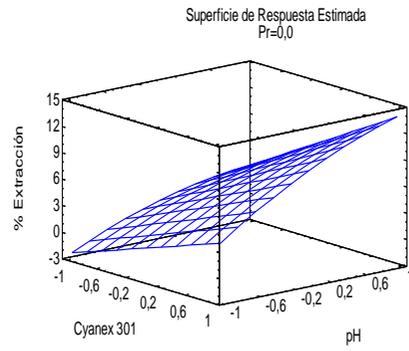
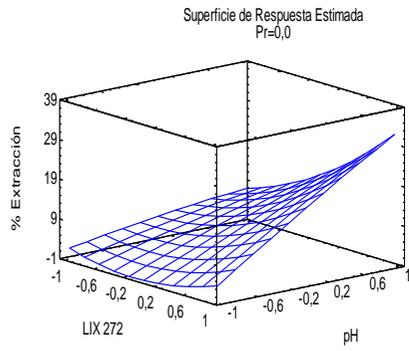


➤ Cerio (III)



➤ Praseodimio (III)





➤ Neodimio (III)

