



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE QUIMICO

JOSÉ SAMUEL GAETE CARRASCO

“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (NPM)
RECUBIERTAS CON EXTRACTANTES ORGANOFOSFORADOS Y
EVALUACIÓN DE SU EFECTIVIDAD PARA LA EXTRACCIÓN DE
METALES LANTÁNIDOS”

DIRECTORES DE MEMORIA:

Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química

Prof. JOSÉ PARADA ALISTE
Doctor en Química

PROFESOR PATROCINANTE:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Profesor Titular, Químico
Master Ingeniería Química

2014

Agradecemos a:

- **CYTEC Chile por los extractantes Cyanex suministrados**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis padres, Héctor y Verónica, por todo el apoyo y las enseñanzas que me han dado en esta vida, ustedes son mi mayor orgullo y han sido mi ejemplo a seguir durante todo este tiempo.

Quiero agradecer a mi familia por el constante apoyo entregado en todo momento, en especial a mi abuela Mercedes, mis hermanos Pablo y Rosa y mis tíos Victor y María. Además, me considero una persona afortunada al tener una segunda familia con la que comparto día a día en mi estadía en Santiago, ellos son Adolfo, Gladys y William (que desde el cielo me brinda todo su apoyo), voy a estar eternamente agradecido de su buena voluntad y por todo lo entregado en este tiempo.

Especialmente debo agradecer al Profesor Carlos Basualto por todo el apoyo brindado durante el trabajo de tesis y su buena voluntad para aceptarme como tesista en un periodo complicado de mi estadía universitaria. Me siento orgulloso del trabajo que se ha logrado en esta memoria de título y espero seguir siendo un aporte en sus trabajos, bajo su dirección y liderazgo. También en la elaboración de esta memoria de título recibí los consejos y el apoyo del profesor José Parada, quién siempre mostro interés en el avance del trabajo y dedicó parte de su tiempo en su análisis.

Además debo resaltar la confianza y el apoyo entregado por los profesores del laboratorio de Operaciones Unitarias Don Jaime Sapag, Fernando Valenzuela y Cristian Tapia, en distintas actividades docentes y también en el compartir diario.

No puedo dejar de mencionar a mis compañeros del laboratorio de Operaciones Unitarias: Navarro, Pablo, Vivi, Lorena, Isa, leo, Luchito, Victor, Fabián, Alicia, Carla, Don Eduardo, con los que comparto todos los días y hacen agradable el trabajo de laboratorio. Mención especial para Fernando, que me ha apoyado y ayudado en todos mis experimentos, gracias por la buena voluntad y por hacer agradable el ambiente del laboratorio.

También quiero agradecer a las personas que me acompañaron durante mucho tiempo en el laboratorio de Cinética y Fotoquímica: Renzo, Catalina, Pablo, Patricio, Anakenna, Pedro, Silvana, Prof. Germán, Prof. Javier, Prof. Julio, Prof. Antonio y Profesora Else.

Mención especial a mis amigos y compañeros que me acompañaron durante todos estos años en el transcurso de la carrera: Daniel, Karla U., Mario Medina, Lucas, Carla F., Alicia,

Raúl, Gonzalo, Mono, Pamela, Carucha, Rusio, Nico, Pablo Soto, Pato, Karla G., Emilio, Basulto, Paulo, Miguel, Banda, Cobre, Oscar, Blasky, Pau, Sano y Gato, si se me olvida alguien, ruego que me disculpen. Dentro del ámbito universidad compartí grandes momentos con Los Artistas, equipo de baby futbol con el que nos llenamos de gloria en los campeonatos de la facultad, gracias por esos triunfos épicos Keko, Freddy, Marcelo, Cejas, Tucson, Oscar, Memo y Saulo.

Mis amigos, profesores y compañeros del Liceo Oscar Castro Zuñiga fueron parte importante de mi formación de enseñanza media, estoy agradecido de haber sido un liceano durante esos 4 años.

Finalmente y no menos importante, quiero agradecer de todo corazón a Nicole, sin duda alguna, este trabajo va dedicado a ti, mi compañera del día a día. Hace un poco más de 5 años emprendimos esta aventura y logramos superar las distintas pruebas que nos puso el destino, siempre con el apoyo mutuo. Junto a ti he vivido los mejores momentos de mi vida y la finalización de esta etapa es el fruto de tu apoyo y compañía durante todo este tiempo.

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”

A. Einstein

“Sé tú el cambio que quieres ver en el mundo”

M. Gandhi

“Hay un día en que el sueño y el soñador se encuentran. Y ese día fue hoy”

10/12/2013

TABLA DE CONTENIDOS

GLOSARIO.....	1
RESUMEN.....	3
SUMMARY.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo general.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
3.1 Reactivos y equipos.....	16
3.1.1 Reactivos orgánicos.....	16
3.1.2 Reactivos inorgánicos.....	19
3.1.3 Equipos y materiales.....	20
3.2 Procedimiento experimental.....	21
3.2.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes.....	21
3.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM).....	21
3.2.1.2 Síntesis de nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico (NPM _s).....	23
3.2.1.3 Funcionalización de las nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico.....	23
3.2.2 Caracterización de las nanopartículas.....	24
3.2.2.1 Tamaño de partícula.....	24
3.2.2.2 Curvas de magnetismo.....	24
3.2.2.3 Espectroscopía FTIR-ATR.....	24
3.2.2.4 Microscopia electrónica SEM y TEM.....	24
3.2.2.5 Análisis de estabilidad térmica (TGA).....	25
3.2.3 Experimentos de equilibrio de adsorción.....	25

3.2.4	Experimentos cinéticos.....	25
3.2.5	Determinación de la masa de nanopartículas por el método del peso seco	26
3.2.6	Cuantificación de los elementos lantánidos.....	26
3.2.7	Titulación potenciométrica de NPM y ácido oleico	26
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1	Síntesis y caracterización de nanopartículas funcionalizadas con extractantes	27
4.1.1	Síntesis de NPM	27
4.1.2	Síntesis de NPM _s	34
4.1.3	Funcionalización de las NPM _s con los extractantes organofosforados.....	42
4.1.4	Caracterización de las nanopartículas funcionalizadas con extractantes	44
4.1.4.1	Tamaño de partícula.....	44
4.1.4.2	Curvas de magnetismo.....	46
4.1.4.3	Espectroscopia FTIR-ATR	49
4.1.4.4	Microscopia electrónica SEM y TEM	51
4.1.4.5	Estabilidad térmica	54
4.2	Extracción de elementos lantánidos con nanopartículas funcionalizadas	57
4.2.1	Equilibrio de adsorción	58
4.2.2	Cinética de adsorción	61
5.	CONCLUSIONES	67
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	69

GLOSARIO

A/M: Relación de área y masa del material

DLS: Dispersión dinámica de luz

DTG: Termogravimetría Diferencial

ETR: Elementos tierras raras

FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier

HREE: Elementos tierras raras pesados

LREE: Elementos tierras raras livianos

Ms: Magnetización de saturación

NPM: Nanopartículas de Magnetita

NPM_s: Nanopartículas de Magnetita estabilizadas con ácido oleico

NPM_s-Cy 272: Nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con el extractante CYANEX 272.

NPM_s-Cy 301: Nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con el extractante CYANEX 301.

NPM_s-D2EHPA: Nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con el extractante D2EHPA.

OTR: Óxidos de tierras raras

Oe: Oersted, unidad de campo magnético equivalente a $1000/4\pi$ (Ampere/metros).

q: Capacidad de carga

SX: Extracción por solventes

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TGA: Termogravimetría

VSM: Magnetómetro de muestra vibrante

%E: Porcentaje de extracción

RESUMEN

En esta memoria de título se estudió la síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes organofosforados y la evaluación de su efectividad en la extracción de iones lantánidos en solución acuosa.

En primera instancia se realizó el estudio de cómo influyen los factores de síntesis en la obtención de nanopartículas de magnetita (NPM) y magnetita estabilizada con ácido oleico (NPM_s). En el caso de las NPM se determinó el valor de pH 9 como óptimo de precipitación para la obtención de nanopartículas de tamaños pequeños y con valores de magnetización de saturación cercanos a los 62 emu/g. En la etapa de estabilización con ácido oleico se obtuvieron NPM_s con tamaños menores a los 30 nm determinados mediante DLS y cercanos a 10 nm mediante TEM, mientras que los valores de magnetización de saturación fueron cercanos a los 55 emu/g, llegando a cumplir de esta manera las características superparamagnéticas adecuadas para su efectiva utilización en la extracción de metales. Para obtener las micrografías SEM y TEM se requiere que las muestras estén secas, mientras que por la técnica DLS las mediciones se hacen en suspensión acuosa. La diferencia entre ambas técnicas permite determinar que en suspensión acuosa, tanto la magnetita como la magnetita estabilizada, conllevan algún grado de aglomeración.

Una vez definidas las condiciones óptimas de síntesis se procedió a funcionalizar las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, obteniendo las nanopartículas funcionalizadas NPM_s-Cy 272, NPM_s-Cy 301 y NPM_s-D2EHPA, respectivamente.

Con el objetivo de corroborar la presencia del ácido oleico y los extractantes adheridos a las nanopartículas se procedió a realizar la caracterización física, química y magnética de las nanopartículas funcionalizadas. La caracterización física y morfológica de las nanopartículas funcionalizadas obtenida por las técnicas SEM y TEM reveló que presentan una forma de tendencia esférica y un tamaño en el rango de los 10-13 nm. La caracterización química, mediante FTIR-ATR y TGA, dio cuenta de la presencia de los

extractantes adsorbidos en las nanopartículas, los cuales constituyen aproximadamente el 10% de su masa total. Finalmente, en la caracterización magnética de las nanopartículas se observó que la magnetización de saturación disminuye hasta un 24% de su valor inicial a medida que se realizan recubrimientos con ácido oleico y extractantes.

Luego de obtener las nanopartículas funcionalizadas se procedió a realizar los experimentos de extracción de los iones lantánidos La^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} y Ce^{+3} , obteniéndose un mayor %E en la extracción de los iones La^{+3} , Pr^{+3} y Ce^{+3} mediante las NPM_s-Cy 301, mientras que los menores %E se alcanzaron con las NPM_s-D2EHPA para los iones La^{+3} y Ce^{+3} , respectivamente. Además se obtuvo un valor máximo de capacidad de carga (q) de 14,4 mg/g en la extracción de La^{+3} mediante nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272. Este valor es comparable con los entregados en la literatura para otros materiales adsorbentes.

Finalmente, se probaron modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para la extracción-adsorción del La^{+3} mediante NPM_s-Cy 272, resultando ambos modelos efectivos para entender el comportamiento de la extracción, indicando la complejidad del mecanismo del proceso.

Todos los resultados obtenidos mediante este estudio permiten dar cumplimiento al principal objetivo planteado en esta memoria de título, referido a la factibilidad de la obtención de nanopartículas funcionalizadas con los extractantes propuestos y su efectividad de extracción-adsorción de elementos lantánidos. Este hecho confirma la posibilidad de que la adsorción de estos iones mediante nanopartículas magnéticas pueda plantearse como una alternativa viable a la extracción por solventes convencional.

SUMMARY

Synthesis of magnetite nanoparticles with functionalized organophosphorus extractant and their evaluation of extraction effectivity for lanthanide ions in aqueous solution

In this work the synthesis of magnetite nanoparticles with functionalized organophosphorus extractant and their evaluation of extraction effectivity for lanthanide ions in aqueous solution were studied.

At first, the study of how the synthesis factors affect the obtained magnetite nanoparticles (NPM) and stabilized magnetite with oleic acid (NPM_s) was performed. In the case of NPM, it was determined at pH 9 as optimum to precipitate the nanoparticles with smaller sizes and higher values of saturation magnetization close to 62 emu/g. In the stabilization step of magnetite nanoparticles by oleic acid it were obtained NPM_s with sizes lesser than 30 nm by the DLS and close to 10 nm by TEM techniques, being reached values of saturation magnetization near to 55 emu/g, achieving this way appropriate superparamagnetic characteristics for their effective use in the extraction of metals. The obtainment of SEM and TEM micrographs is required that the samples must be dried, while for DLS technique, the measurements are made in aqueous suspension. The difference between the two techniques allows to determine if both the magnetite and the stabilized magnetite in aqueous suspension present a degree of agglomeration.

Once the optimum synthesis conditions were defined, it was study the functionalizing of stabilized nanoparticles using oleic acid by the extractants Cyanex 272, Cyanex 301, and D2EHPA. Consequently the functionalized nanoparticles NPM_s-Cy 272, NPM_s-Cy 301, and NPM_s-D2EHPA were obtained.

In order to verify the presence of oleic acid and the attachment extractants onto the surface of nanoparticles, the physical, chemical and magnetic characterizations of the functionalized nanoparticles were conducted. The physical and morphological characteristics obtained by SEM and TEM techniques revealed that the functionalized

nanoparticles have a spherical shape and a size in the range of 10 to 13 nm. The chemical characterization by FTIR-ATR and TGA reported the presence of the extractants adsorbed onto nanoparticles, which constitute 10% of the total mass, approximately. Finally, by means of the magnetic characterization of nanoparticles, it was observed that the saturation magnetization decreases a 24% from its initial value due to the coatings with oleic acid and extractant.

Afterwards the functionalized nanoparticles were obtained it were conducted extraction experiments of lanthanide ions La^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} and Ce^{+3} , yielding a higher %E for the extraction of La^{+3} , Pr^{+3} and Ce^{+3} ions by the NPMS-Cy 301, while the lowest %E were achieved by the NPM_s-D2EHPA for La^{+3} and Ce^{+3} ions , respectively. In addition, a maximum loading capacity (q) of 14.4 mg/g was measured in the case of extraction of La^{+3} by nanoparticles functionalized with the Cyanex 272 extractant. This value is comparable to those given in the literature for other adsorbent materials.

Finally, pseudo-first and pseudo-second-order kinetic-models for the extraction-adsorption of La^{+3} by NPM_s-Cy 272 were tested, resulting both effective to understand the behavior of the extraction, which evidences the complexity of the mechanism of the process.

All the obtained results from this study allow us to fulfill the main goal set out in the work, pointed out to the feasibility of the obtainment of functionalized nanoparticles with the proposed extractants addressed to the extraction-adsorption on lanthanide elements. This fact supports the possibility that the adsorption of these ions onto magnetic nanoparticles might become a feasible alternative to conventional solvent extraction.

1. INTRODUCCIÓN

El grupo de elementos químicos denominado “tierras raras” es considerado como estratégico para el desarrollo de las sociedades modernas, dado que tienen una gran incidencia en la producción de nuevas tecnologías y nuevos materiales. A consecuencia de este hecho, la demanda de tierras raras ha experimentado un crecimiento extraordinario en las últimas décadas¹, la cual crece anualmente al 10%, derivada principalmente de la elaboración de productos, tales como pantallas planas, automóviles y catalizadores de reacciones químicas, entre muchos otros.

Las tierras raras poseen múltiples aplicaciones, las cuales se centran principalmente en sectores importantes para el desarrollo económico de los países, tales como la informática, energías renovables y defensa militar. Los materiales destacables que son fabricados a partir de estos elementos son: aditivos para acero, magnetos permanentes, aleaciones metálicas, tipos de cerámicas, cátodos de lámparas fluorescentes, etc. Muchas partes de equipos de uso diario contienen estos elementos, como por ejemplo tubos de rayos catódicos, diferentes clases de aleaciones^{2,3}, baterías y sensores de automóviles, monitores y pantallas de LCD, ampolletas de bajo consumo, imanes^{4,5}, vidrios de lentes ópticos⁶, superconductores⁷, pilas de combustible, lámparas fluorescentes, catalizadores, entre otros^{8,9,10}.

Los elementos tierras raras (ETR) están ubicados en el grupo IIIB de la tabla periódica, por lo cual presentan propiedades físicas y químicas muy similares entre sí. Están constituidos por el escandio e itrio, que tienen números atómicos 21 y 39 respectivamente y la serie de los lantánidos, aquellos comprendidos entre el lantano de número atómico 57 y el lutecio de número atómico 71¹¹. Este grupo de lantánidos a su vez se subdivide en 2 categorías: los ETR livianos (LREE), desde el lantano hasta el samario y los ETR pesados (HREE), desde el europio hasta el lutecio¹².

1A																	8A								
H																	He								
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne								
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	No	Lr									
Alkali Metals		Alkaline Earth		Transition Metal								Basic Metal		Semi Metal		Non Metal		Halogen		Noble Gas		Lanthanides		Actinides	

Figura 1. Tabla periódica que muestra la ubicación de los elementos tierras raras.

Las propiedades de los elementos lantánidos están intrínsecamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La mayoría presenta una configuración $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$, con la excepción del lantano, gadolinio y lutecio, cuya configuración electrónica es $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$, en los que n toma valores 0, 7 y 14.

El estado de oxidación más estable que presentan estos elementos es el +3, el cual se representa por la configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^n$. A pesar de esto, es posible estabilizar otros estados de oxidación como en el caso del cerio, praseodimio y terbio, que presentan cierta estabilidad en el estado de oxidación +4, mientras que el europio, iterbio y samario en el estado de oxidación +2. También debe considerarse que a partir de la configuración electrónica de todos los elementos de la serie se produce la propiedad llamada contracción lantánida, que consiste en la disminución progresiva y gradual del tamaño de los átomos al aumentar el número atómico.

El término tierras raras se asignó a estos elementos a principios del siglo XX, debido a que eran elementos difíciles de separar de los minerales que los contenían y porque

La producción mundial de óxidos de tierras raras (OTR) está dominada principalmente por China, que en la actualidad suministra el 97% de la demanda mundial y se espera que podría producir unas 140.000 toneladas hacia el 2015. Sin embargo, debido a sus políticas estratégicas, incentiva un férreo control del mercado en cuanto a producción y exportación, por lo cual los especialistas estiman que dedicará a lo menos un 70% de la producción para su consumo interno^{18,19,20,21}.

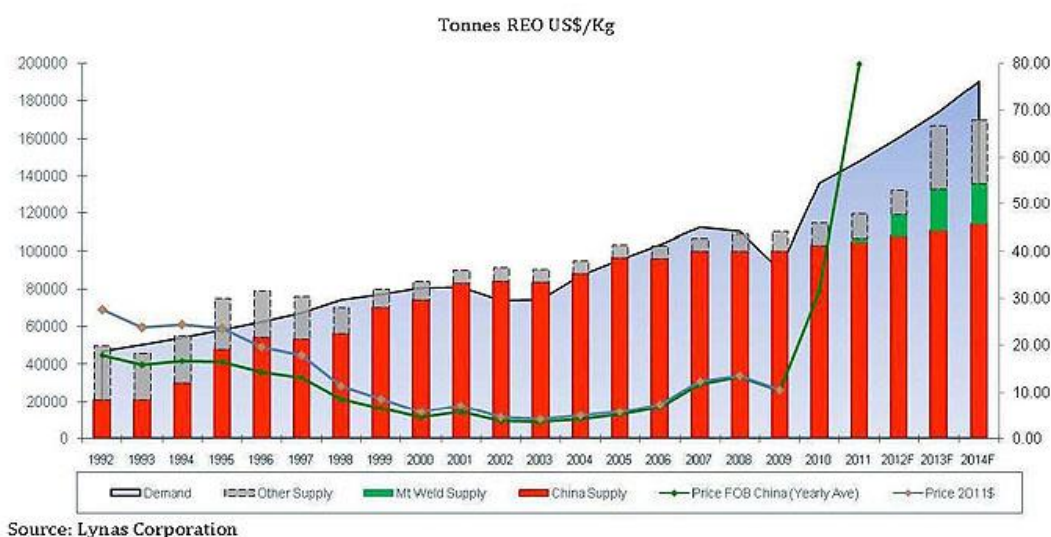


Figura 3. Tendencias globales de oferta y demanda de OTR²².

A futuro, la escasez del suministro de OTR por parte de China va a obligar al aumento de los precios de venta de estos, proporcionando un punto crítico en el mercado de exportación de nuevos productos y nuevas tecnologías a los demás países. Por lo tanto, se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías de explotación y producción de estos metales altamente demandados.

A nivel nacional, investigadores y profesionales relacionados con el 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 la IV regiones de nuestro país. Las

reservas y su potencial no se han cuantificado todavía, pero se calcula que son de gran importancia. Las fuentes minerales que contienen 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”, en las cercanías de Vallenar²³. Los elementos presentes en mayor proporción son lantano, cerio, itrio y neodimio, que constituyen más del 80% de este grupo.

Debido a que las propiedades físicas y químicas de los ETR son similares, su separación individual es considerada muy compleja y presenta un desafío muy grande en química inorgánica. Sin embargo, en algunos casos se pueden obtener buenas separaciones realizando la conversión a otro estado de oxidación de estabilidad distinta, como en el caso del europio y el cerio^{24,25,26}, pero para el resto de ETR el proceso de separación y purificación presenta un gran dificultad. De hecho su separación y aislamiento industrial fue sólo posible a partir de la segunda mitad del siglo XX. Desde esa época han sido descritos numerosos métodos de preparación y separación de tierras raras, pero existen dos técnicas principales utilizadas actualmente para su separación:

- Sistema sólido-líquido, que hace uso de la precipitación fraccionada o cristalización y el intercambio iónico. La precipitación química depende de varios factores, lo cual la hace complicada para la separación y costosa por la gran cantidad de reactivos que se deben utilizar. Además, se puede producir una redisolución de los precipitados en las distintas condiciones, llegando a constituir una fuente 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^{27,28,29}.
- Sistema líquido-líquido, que considera la extracción por solventes (SX) utilizando un agente extractante. Este proceso de extracción es el más utilizado, dado que es altamente selectivo y que incurre en bajos costos de inversión y operación^{30,31,32}. Sin embargo, no existe un procedimiento claro y conocido que se encuentre patentado.

La técnica de extracción por solventes (SX) ha sido utilizada mayoritariamente para la separación y purificación de ETR, que en una primera etapa del proceso logra separar los LREE y HREE y, posteriormente, la extracción selectiva de los demás iones. Los extractantes organofosforados tales como el D2EHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) y el PC-88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) han sido ampliamente utilizados en la separación y purificación de iones lantánidos, presentando una eficiencia de separación relativa y baja solubilidad en agua. Los constituyentes de la familia de extractantes que provienen de los derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico y ditiofosfínico son considerados como los más promisorios para conseguir la extracción y separación eficiente de iones lantánidos en solución acuosa mediante SX^{33,34,35,36,37,38,39}.

A pesar de que la SX ha sido ocupada exitosamente, presenta algunas desventajas tales como: requerimiento de un enorme inventario de solventes, pérdidas de solvente por formación de *crud* o borra en la interface acuosa/orgánica, problemas debido al alto número de etapas de equilibrio de extracción que se deben realizar, entre otras.

Como alternativa a la extracción por solventes se ha propuesto la adsorción de iones metálicos mediante materiales adsorbentes de origen natural y sintético. Entre aquellos de origen natural destacan la bentonita⁴⁰, quitosano⁴¹, celulosa y otras materias primas, mientras que dentro de los sintéticos se encuentran el carbón activado⁴², alúmina⁴³, silicatos⁴⁴ y una amplia gama de óxidos metálicos⁴⁵. Sin embargo, la utilización de estos materiales presenta como inconveniente su reducida área superficial con respecto a la masa de adsorbente (A/M), lo cual tiene como consecuencia un proceso deficiente, con alto gasto de material dada la reducida carga de las especies adsorbidas por masa de material adsorbente.

Los materiales adsorbentes nanoparticulados presentan un gran incremento en la relación A/M, logrando áreas superficiales comparables con las de los materiales porosos, pero con la ventaja de que sus sitios activos al ubicarse en la superficie son inmediatamente accesibles.

En los últimos años el estudio de los nanomateriales ha aumentado enormemente su interés, ya que presentan propiedades físicas, químicas y biológicas distintas en comparación con los mismos materiales de un tamaño a escala mayor⁴⁶. Se ha estimado que las nanopartículas entre 1-10 nm poseen una proporción de átomos superficiales especialmente alta, característica que las haría enormemente eficientes para la adsorción de especies^{47,48,49,50,51,52}.

Las nanopartículas entregan una solución adecuada para aumentar la relación A/M de los materiales adsorbentes, pero tienen como inconveniente su separación del medio acuoso una vez finalizada la etapa de adsorción y para lo cual se requiere de operaciones que pueden llegar a ser muy costosas y que en algunos casos no son del todo efectivas para tamaños tan pequeños, tales como: ultrafiltración, ultra centrifugación, decantación asistida u otras.

Durante los últimos años, las nanopartículas magnéticas han ganado un gran interés debido a sus potenciales aplicaciones, dado que se puede modificar su superficie (funcionalización) de acuerdo a la utilidad requerida y, además, porque es posible separarlas mediante decantación magnética.

Se ha encontrado que las nanopartículas funcionalizadas con quitosano han tenido potenciales aplicaciones en la remoción de metales pesados⁵³, otras de carácter magnético permiten la conducción de drogas a sitios específicos^{54,55,56}, así como para agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética⁵⁷, termoterapias de cáncer⁵⁸, entre otras. Por otro lado, la separación de las nanopartículas del medio de reacción mediante decantación magnética se ha utilizado en el campo de la separación de iones metálicos⁵⁹, radionúclidos y elementos transuránicos⁶⁰ y compuestos orgánicos⁶¹.

El origen del magnetismo se encuentra en los movimientos orbitales y de espín de los electrones presentes en los átomos que constituyen los materiales, los cuales pueden presentar comportamientos distintos frente a campos magnéticos externos, tales como paramagnetismo, diamagnetismo y ferromagnetismo, principalmente. De estos

comportamientos, solo el ferromagnetismo presenta magnetismo en ausencia de campos magnéticos externos, ya que estos materiales presentan un momento magnético originado por los espines de los electrones cuya sumatoria es no nula, a diferencia del diamagnetismo y paramagnetismo, que persisten solo en presencia de campos magnéticos externos.

A nivel macroscópico, aquellos materiales que son ferromagnéticos están constituidos por dominios magnéticos, los cuales se definen como regiones en las que se encuentran todos los dipolos orientados en un mismo sentido. Dichos dominios determinan la magnetización total lograda en el material cuando se aplica un campo magnético externo y la magnetización remanente que continúa luego de retirarlo. A medida que se incrementa la intensidad del campo magnético externo, el material aumenta su magnetización hasta alcanzar un máximo, denominado magnetización de saturación. Cuando estos mismos materiales son disgregados al tamaño de las nanopartículas, conformadas por un solo dominio magnético, su comportamiento cambia al régimen denominado superparamagnético. Las partículas superparamagnéticas se caracterizan por presentar ausencia de magnetización residual cuando se retira el campo magnético externo, es decir, no presentan magnetización remanente.

La magnetita es una clase de óxido ferroso-férrico, de fórmula general Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), que se encuentra en la naturaleza en forma de cristales cúbicos de color negro o como polvo negro rojizo. Se comporta como un material ferromagnético a escala macroscópica, pero como superparamagnético a escala de nanomaterial cuando está constituido por dominios individuales.

En la actualidad existen muchos trabajos de funcionalización de nanopartículas para extraer iones metálicos, pero la extracción con nanopartículas magnéticas de superficie modificada con extractantes comerciales ha sido poco investigada^{62,63,64}.

En esta memoria de título se propone el estudio de la síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes organofosforados D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301, que han demostrado su efectividad para la separación

de elementos lantánidos mediante SX, y la evaluación de su efectividad en la extracción de los iones metálicos lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes organofosforados D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301 y evaluar su efectividad para la extracción de los iones lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III) contenidos en solución acuosa.

2.2 Objetivos específicos

- Obtener las condiciones óptimas para la síntesis de nanopartículas de magnetita mediante el método de coprecipitación, considerando variables como pH de precipitación, efecto del secado y medio de almacenamiento y efecto de la atmósfera de reacción.
- Lograr las condiciones óptimas para la estabilización de nanopartículas de magnetita con ácido oleico.
- Establecer un procedimiento de funcionalización de las nanopartículas de magnetita estabilizadas con los extractantes organofosforados D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301.
- Estudiar la efectividad de extracción de metales lantánidos La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} y Nd^{+3} mediante las nanopartículas de magnetita funcionalizadas.
- Estudiar la cinética de extracción de metales lantánidos a través del extractante que presente el mayor rendimiento de extracción.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipos

3.1.1 Reactivos orgánicos

- **Ácido oleico:** Reactivo de grado Ph Eur provisto por Sigma-Aldrich, cuya fórmula molecular es $C_{18}H_{34}O_2$. Líquido aceitoso de color amarillo pardo insoluble en agua, posee un peso molecular de 282 g/mol, una densidad de 0,89 g/mL a 25°C y un punto de ebullición entre 194-195°C. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

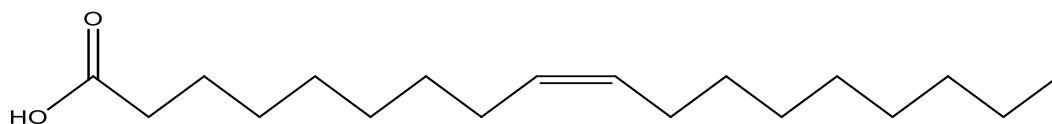


Figura 4. Estructura del ácido oleico.

- **Arsenazo III:** Reactivo sólido de fórmula molecular $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$. Corresponde al ácido 2,2'-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfonaftileno-2,7-bisazo) bisbencono arsónico suministrado por Sigma Adrich. Es parcialmente soluble en agua y tiene un peso molecular de 776,37 g/mol. Su estructura química se presenta en la Figura 5. Se empleó en la cuantificación de los iones lantánidos en solución acuosa mediante espectroscopía UV.

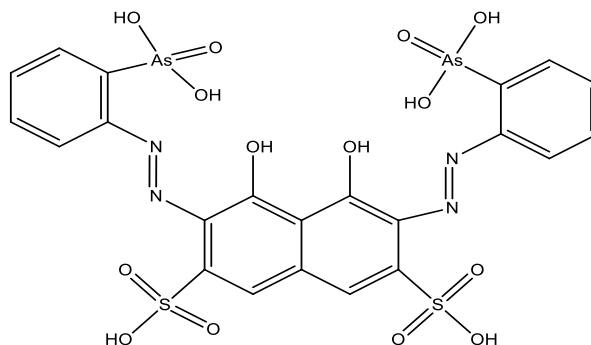


Figura 5. Estructura del Arsenazo III.

- **Cyanex 272:** Líquido incoloro de fórmula molecular $C_{16}H_{35}O_2P$. Corresponde al ácido bis (2, 4, 4 trimetilpentil) fosfínico suministrado por CYTEC Chile. Posee un peso molecular de 290 g/mol, una densidad de 0,92 g/mL, una solubilidad de 16 $\mu\text{g/mL}$ a pH 2,6 y una pureza del 85%. Su estructura química se presenta en la Figura 6.

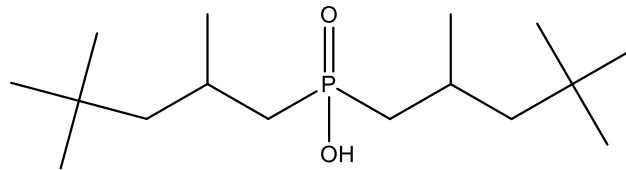


Figura 6. Estructura del extractante Cyanex 272.

- **Cyanex 301:** Líquido verdoso de fórmula molecular $C_{16}H_{35}S_2P$. Corresponde al ácido bis (2, 4, 4-trimetilpentil) ditiofosfínico provisto por CYTEC Chile. Posee un peso molecular de 322 g/mol, una densidad de 0,95 g/mL a 24°C, una solubilidad de 43 $\mu\text{g/mL}$ en agua y una pureza entre 75-80%. Su estructura química se presenta en la Figura 7.

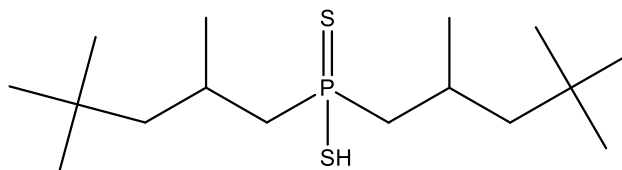


Figura 7. Estructura del extractante Cyanex 301.

- **D2EHPA:** Líquido amarillo inodoro de fórmula molecular $C_{16}H_{35}O_4P$. Este reactivo comercial contiene como componente activo al ácido di (2-etilhexil) fosfórico y fue suministrado por MERCK S.A. Posee un peso molecular de 433,43 g/mol, una densidad de 0,97 g/mL a 20°C y una pureza mínima del 95%. Su estructura se presenta en la Figura 8.

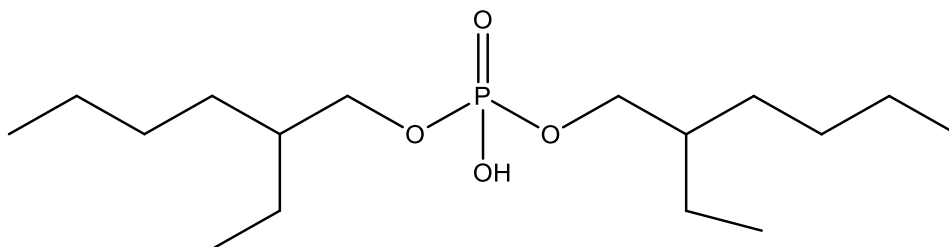


Figura 8. Estructura del extractante D2EHPA.

- **Hexano:** Líquido incoloro con olor a petróleo de carácter apolar de fórmula molecular C_6H_{14} . Posee un peso molecular de 86,17 g/mol, una densidad de 0,65 g/mL y un punto de ebullición entre 68,5-69,1°C. Fue provisto por MERCK S.A.
- **Kerosene:** Kerosene de aviación Jet-A1 suministrado por ENEX S.A. Corresponde a la fracción de la destilación del petróleo entre 150°C y 350°C. Está constituido por la mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos, aromáticos y olefinicos, de n° de átomos de carbono en el intervalo de C_8-C_{16} . Es usado principalmente como solvente, con un intervalo de densidad que puede variar entre 0,77-0,84 g/mL a 15°C y un punto de inflamación entre 65-85°C.
- **Metanol:** Es un líquido incoloro que posee una fórmula molecular CH_4O y un peso molecular de 32,04 g/mol, una densidad de 0,79 g/mL y un punto de ebullición de 64,7°C. Fue provisto por MERCK S.A.

- **Acetona:** Es un líquido incoloro que posee una fórmula molecular C_3H_6O y un peso molecular de 58,08 g/mol, una densidad de 0,79 g/mL y un punto de ebullición de 56°C. Fue provisto por MERCK S.A.

3.1.2 Reactivos inorgánicos

- $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ MERCK de calidad p.a. con un 96% de pureza que presenta un peso molecular de 433,02 g/mol.
- $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ MERCK de calidad p.a. al 98,5% de pureza que presenta un peso molecular de 424,23 g/mol.
- $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. al 99,9% de pureza que presenta un peso molecular de 435,02 g/mol.
- Nd_2O_3 MERCK de calidad p.a. al 99% de pureza que presenta un peso molecular de 336,48 g/mol.
- $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 198,83 g/mol.
- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 162,2 g/mol.
- NaOH MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.
- NH_4OH MERCK de calidad p.a. al 25%, de peso molecular 17 g/mol y densidad 0,73 g/mL a 25°C.
- HNO_3 MERCK de calidad p.a. al 65%, de peso molecular 63,01 g/mol y densidad 1,39 g/mL a 20°C.
- HCl fumante MERCK de calidad p.a. al 37%, de peso molecular de 36,5 g/mol y densidad 1,19 g/mL a 20°C.
- N_2 gas de alta pureza suministrado por LINDE GAS CHILE S. A., de peso molecular 28 g/mol y densidad relativa al aire de 0,967.

3.1.3 Equipos y materiales

- La medición del pH de las soluciones acuosas fueron realizadas mediante un equipo medidor de pH HANNA modelo HI 111, provisto de un electrodo de Ag/AgCl y un sensor de temperatura, cuyo rango de medición se encuentra entre pH 0 y 16.
- Para la calibración del pH-metro se utilizaron estándares Titripac MERCK de pH 4, 7 y 10.
- Para la preparación de los experimentos de extracción y de síntesis de las nanopartículas se utilizó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW20 con impulsor de hélice marina (4 aspas) recubierto por resina epóxica.
- Para realizar el burbujeo de N₂ en el proceso de síntesis se utilizó un sistema que involucra una jeringa unida con el balón contenedor del gas a través de una manguera marca Masterflex tipo silicona.
- Para aumentar la temperatura en el proceso de síntesis se utilizó una placa calefactora de marca Bibby Sterilin, que alcanza valores de temperatura cercanos a los 300°C.
- Para realizar la decantación magnética de las nanopartículas en los procesos de extracción y de síntesis se utilizó un imán de Nd con dimensiones de 13x5mm, que posee un campo magnético de 3200 gauss, aproximadamente.
- Para la preparación de la emulsión correspondiente al proceso de saponificación del extractante se utilizó un agitador magnético de marca Labtech.
- Para realizar el proceso de funcionalización de las nanopartículas se utilizó un baño ultrasonido de marca Power Sonic 405, que permite regular la temperatura y la potencia del ultrasonido.
- Para la cuantificación de los iones lantánidos en soluciones acuosas monometálicas se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis de multiceldas, marca Jenway modelo 6715, con un rango espectral de 190-1100 nm. Como recipiente de las muestras se usaron cubetas desechables de poliestireno marca RatioLab.
- Los reactivos sólidos y líquidos fueron masados en una balanza analítica Precisa 125A, modelo 300-9251/F.

- Para determinar el tamaño de las nanopartículas obtenidas en las diferentes etapas de síntesis se ocupó un equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments.
- Las curvas de magnetismo de las nanopartículas fueron determinadas mediante un magnetómetro de muestra vibrante, el cual posee un rango de campos de 5 Tesla.
- Los espectros infrarrojos superficiales de las nanopartículas fueron obtenidos con un espectrofotómetro FTIR-ATR marca Interspectrum modelo 200X-ATR-V. El equipo está constituido por un interferómetro láser HeNe/VCSE, un detector infrarrojo DLATG enfriado termoeléctricamente, un divisor de haz de KBr y una fuente emisora infrarroja enfriada por aire.
- La morfología y el tamaño de las nanopartículas fue determinado mediante las técnicas SEM y TEM, ocupando el equipo SEM FEI INSPECTOR F50.
- Para determinar la estabilidad térmica de las nanopartículas se realizaron mediciones de termogravimetría con el equipo NETZSCH, el cual está provisto con un termoanalizador TG209 F1 Iris.

3.2 Procedimiento experimental

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes

3.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM)

La síntesis de las NPM se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación de sales de hierro, utilizando el sistema indicado en la Figura 9 de acuerdo al siguiente procedimiento:

En un vaso de precipitados de 600 mL se mezclaron 50 mL de una solución de Fe(III) 0,2 M con 50 mL de una solución de Fe(II) 0,1M, ambas inicialmente preparadas a pH 2 con agua destilada desgasificada. Posteriormente, se procedió a aumentar la temperatura de la mezcla hasta alcanzar los 80°C y luego se agregaron 10 mL de NH₄OH 25% para alcanzar un valor de pH 9. En este punto se produce la formación

inmediata de un precipitado negro correspondiente a las nanopartículas de magnetita, manteniéndose esta suspensión en agitación durante un período de 30 minutos adicionales. El proceso de síntesis fue llevado a cabo en atmósfera inerte de N_2 y provisto de agitación a 300 rpm con impulsor de hélice marina de 4 aspas. Finalizada la síntesis, el precipitado resultante fue decantado magnéticamente y lavado 3 veces con porciones de 50 mL de agua destilada. Con el objeto de realizar las caracterizaciones respectivas, el producto resultante fue dividido en dos fracciones, la primera almacenada en suspensión y la segunda llevada a sequedad $30^\circ C$.

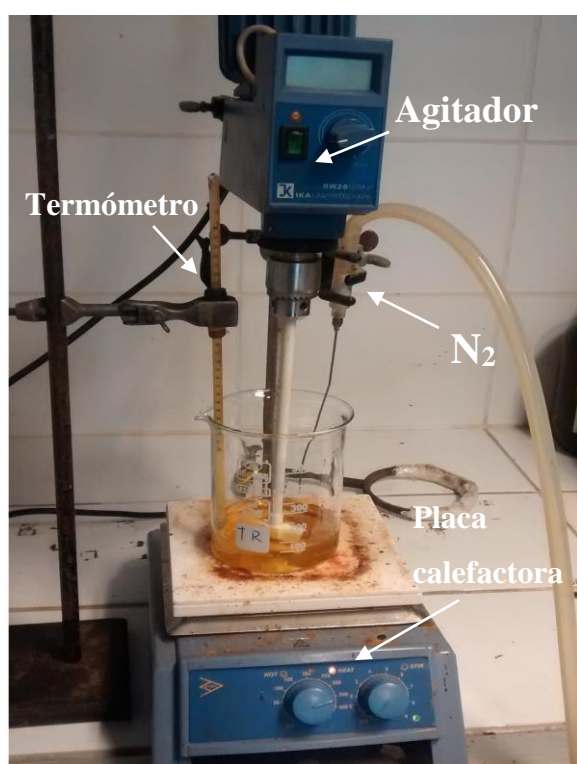


Figura 9. Sistema de trabajo para realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita.

3.2.1.2 Síntesis de nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico (NPM_s)

La síntesis de nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico (NPM_s) se realizó de acuerdo a procedimientos obtenidos de la literatura⁶⁵.

La obtención de este tipo de nanopartículas se efectuó mediante el mismo procedimiento de síntesis de nanopartículas de magnetita dado en la sección 3.2.1.1, pero esta vez agregando 0,65 mL de ácido oleico como parte de los reactivos iniciales. Sin embargo, en comparación con lo sucedido en la sección 3.2.1.1, se aprecia una diferencia en el comportamiento del producto obtenido, dado que a los 20 minutos de reacción se produjo un precipitado negro insoluble en fase acuosa, lo cual es un indicador visual del recubrimiento superficial de la magnetita con ácido oleico. Durante todo el período de síntesis el sistema se mantuvo en atmósfera inerte de N₂ y con agitación a 300 rpm mediante un agitador provisto de hélice marina de 4 aspas.

Luego de finalizar el proceso de obtención, la suspensión de nanopartículas estabilizadas se decantó magnéticamente con un imán externo y posteriormente se realizó un lavado con 3 porciones de una mezcla MeOH/agua a 50°C. El producto resultante fue dividido en 2 fracciones, la primera fue almacenada como suspensión en hexano y la segunda fue llevada a sequedad.

3.2.1.3 Funcionalización de las nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico

La funcionalización o recubrimiento de las nanopartículas de magnetita estabilizadas con los extractantes propuestos, CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, se llevó a cabo con la adición del extractante saponificado mediante el siguiente procedimiento: Se mezclaron 50 mL de una solución 0,03 M del extractante en kerosene con una cantidad estequiométrica de NaOH disuelto en una pequeña cantidad de agua y se dejó agitando durante un período de 12 horas. La emulsión resultante de aspecto lechoso se contactó con la suspensión de las NPM_s dispersas en hexano en un baño de ultrasonido

durante 1 hora. El producto final obtenido fue lavado con porciones de agua a pH 4 y posteriormente almacenado como suspensión acuosa.

3.2.2 Caracterización de las nanopartículas

3.2.2.1 Tamaño de partícula

La determinación del tamaño promedio y la distribución del tamaño de las nanopartículas se obtuvieron mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), utilizando el equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern haciendo uso de las muestras que fueron almacenadas vía húmeda.

3.2.2.2 Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo de las muestras de nanopartículas fueron obtenidas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mediante la obtención de las curvas de histéresis considerando la aplicación de campo magnético entre -10000 y 10000 Oe. Este equipo requiere de la utilización de muestra seca, dado que expresa el resultado en función de la masa considerada.

3.2.2.3 Espectroscopía FTIR-ATR

Los espectros infrarrojos fueron determinados mediante un espectrofotómetro FTIR Interspectrum p/n 200-X-ATR-V. Las muestras se almacenaron en estado sólido y fueron depositadas en una placa de muestreo de ZnSe. Los espectros fueron monitoreados a través del software Interspec/Essential FTIR.

3.2.2.4 Microscopia electrónica SEM y TEM

Las imágenes de microscopia electrónica se obtuvieron mediante un equipo SEM FEI INSPECTOR F50.

3.2.2.5 Análisis de estabilidad térmica (TGA)

El análisis de la pérdida de masa de las muestras de nanopartículas en función de la temperatura (análisis termogravimétrico) se realizó en un equipo NETZSCH, requirió de muestra almacenada seca y las siguientes condiciones de operación: atmósfera inerte de N₂, velocidad de barrido de 10°C/min y rango de temperaturas entre 25-800°C.

3.2.3 Experimentos de equilibrio de adsorción

Todos los experimentos de extracción fueron del tipo batch y se realizaron mediante el siguiente procedimiento:

En un vaso de precipitados se agregaron 7 mL de una suspensión de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA y 50 mL de solución de alimentación del ión lantánido de concentración 0,25 mM y pH 4. La mezcla se mantuvo bajo agitación a 600 rpm con agitador de paleta durante un período de 60 minutos. Al término de este lapso de tiempo se decantaron las nanopartículas magnéticamente y se determinó la cantidad presente de ión lantánido en el refino mediante espectrofotometría UV visible.

Las soluciones de alimentación fueron preparadas a pH 4 utilizando HNO₃ con el objetivo de simular las condiciones óptimas de la extracción obtenidas en trabajos anteriores por extracción con solventes convencional⁷⁹.

3.2.4 Experimentos cinéticos

Para realizar los experimentos cinéticos se procedió a contactar volúmenes de 50 mL de solución de alimentación 0,25 mM del ión lantano a pH 4 con diferentes porciones de 7 mL de una suspensión de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el extractante CYANEX 272. Cada suspensión se mantuvo bajo agitación a 600 rpm con un agitador de paleta durante tiempos de contacto variables entre 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 60 minutos. Finalizado el tiempo de contacto se determinó la cantidad de ión lantano presente en el refino mediante espectrofotometría UV visible.

3.2.5 Determinación de la masa de nanopartículas por el método del peso seco

Para determinar la cantidad de masa de nanopartículas presentes en una suspensión, resultante de una síntesis y posteriormente utilizada en los experimentos de cinética y equilibrio de adsorción, se llevaron a peso constante distintas alícuotas de muestras.

3.2.6 Cuantificación de los elementos lantánidos

La determinación de los iones lantánidos presentes en solución acuosa se realizó mediante la técnica colorimétrica del Arsenazo III. Esta técnica consiste en la formación del complejo M^{+3} -Arsenazo III fuertemente coloreado, que presenta una banda intensa de absorción con una longitud de onda máxima en 660 nm. El Arsenazo III es considerado el mejor reactivo para la determinación de tierras raras, aunque solo permite determinar el contenido total presente en la muestra problema.

El procedimiento contempla la preparación de 3 soluciones:

- Solución de buffer $HCOOH/HCOO^-$ 1M a pH 3,5
- Solución stock de Arsenazo III 5 mM
- Solución madre del ión lantánido a 10 mM para la preparación de la curva de calibración entre 0,2-1,2 mM.

Para realizar la determinación se agregaron en una cubeta de poliestireno 3 mL de solución buffer, 100 μ L de solución de Arsenazo III y 100 μ L de solución problema. Luego se tapa la cubeta y se agita durante un período determinado hasta que desarrolle un color constante y se lee su absorbancia en el espectrofotómetro UV visible.

3.2.7 Titulación potenciométrica de NPM y ácido oleico

Para realizar la titulación del ácido oleico se utilizó metanol como solvente y HCl 0,1M como solución valorante. Se fue registrando la variación del pH en función del volumen de HCl adicionado y se determinó el punto de equivalencia mediante el método de la segunda derivada.

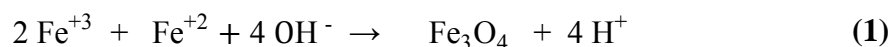
Para la titulación de las NPM se utilizó el mismo procedimiento, pero se cambió el metanol por agua como medio de dispersión.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas funcionalizadas con extractantes

4.1.1 Síntesis de NPM

El objetivo de esta memoria es obtener nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes organofosforados CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA y evaluar su efectividad en la extracción de iones lantánidos en solución. Para lograr este objetivo se sintetizaron nanopartículas de magnetita como estructura base, para luego modificar su superficie con los extractantes. Las NPM se obtuvieron mediante el método de co-precipitación, que consiste en la precipitación simultánea en medio básico de los iones Fe^{+3} y Fe^{+2} como un óxido mixto Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). El proceso de síntesis se fundamenta en la reacción química dada por la ecuación (1):



Este método de síntesis presenta ventajas tales como bajos costos de reactivos, facilidad de aplicación e impacto ambiental relativamente bajo.

Para realizar la síntesis se utilizó el procedimiento descrito en la sección 3.2.1.1. y se estudiaron factores tales como el pH de precipitación y la concentración de las sales de Fe^{+3} y Fe^{+2} , así como los efectos de la atmósfera de nitrógeno y del secado final de las nanopartículas, con el objetivo primordial de obtener nanopartículas de carácter superparamagnético.

Como requisito fundamental para obtener nanopartículas superparamagnéticas se requiere que:

- Posean tamaños en el rango de 20-30 nm

- No exhibir magnetización remanente
- Presentar coercitividad cero en las curvas de magnetismo

Para obtener **las características de las nanopartículas sintetizadas y determinar el producto óptimo se utilizaron como parámetros de medida su tamaño y magnetismo** resultante.

Dado que se utilizó la técnica Dynamic Light Scattering (DLS) para determinar la distribución y el tamaño promedio de las partículas sintetizadas, las muestras deben estar suspendidas y dispersas en un medio líquido, razón por la cual las mediciones de tamaño se basan en el diámetro hidrodinámico. Esta metodología se fundamenta en la medición de fluctuaciones de intensidad de la luz difundida a partir del movimiento browniano de las partículas y la relación con su tamaño. Las partículas más pequeñas tendrán un movimiento browniano más rápido, causando una variación más acelerada de la intensidad de luz dispersada, mientras que las partículas grandes producen el efecto contrario.

En todos los experimentos realizados se mantuvieron constantes los siguientes factores:

- $[\text{Fe}^{+3}]$ 0,2M/ $[\text{Fe}^{+2}]$ 0,1M : 2/1
- Temperatura de precipitación 80°C
- Soluciones de sales de hierro preparadas con agua desgasificada y pH inicial 2
- Agitación a 300 rpm con impulsor de hélice marina de 4 aspas.

En primera instancia se realizó el estudio del efecto del pH de precipitación sobre el tamaño final de las nanopartículas de magnetita en suspensión acuosa mediante la técnica DLS. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 10.

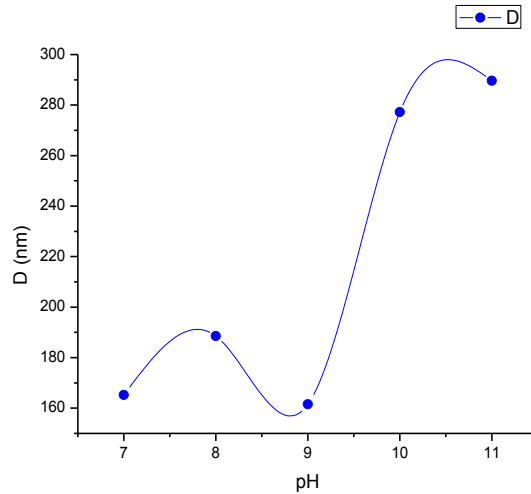


Figura 10. Efecto del pH de precipitación sobre el tamaño final de las NPM obtenidas.

En la Figura 10 se puede observar que el menor tamaño de NPM se alcanza a valores de pH entre 7 y 9, mientras que el mayor tamaño se obtiene a pH 11. El valor mínimo de tamaño logrado de 161 nm a pH 9 se encuentra alejado de los valores observados en nanopartículas de magnetita superparamagnéticas, hecho probablemente debido a la agregación de las NPM. Este fenómeno se debe a la tendencia de los sistemas dispersos con alta tensión superficial a disminuir la relación área/volumen formando agregados, con lo cual se crean sistemas macroscópicos de menor energía y perdiendo las características de nanomateriales.

Al igual que en referencias bibliográficas, se observó que el pH de precipitación cumple un rol muy importante y que junto con la fuerza iónica modifican la composición química del cristal y sus dimensiones finales⁶⁶.

A partir de estos resultados se consideró el pH 9 como el valor de pH óptimo para realizar la síntesis, ya que sobre este valor se verifica una mayor formación de magnetita en ausencia de subproductos tales como la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$). No obstante, en otros estudios de síntesis de NPM se continuó haciendo un barrido de pH hasta corroborar de manera irrefutable este valor óptimo y adoptarlo en las secciones siguientes.

Con el objeto de estudiar la reversibilidad de dispersión de las NPM al ser secadas y luego redispersadas en fase acuosa se realizó un barrido de valores de pH de precipitación sometiendo una porción del producto a secado a 30°C y la otra a almacenamiento en suspensión acuosa. La porción seca fue redispersada en agua con ayuda de un baño de ultrasonido. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 11.

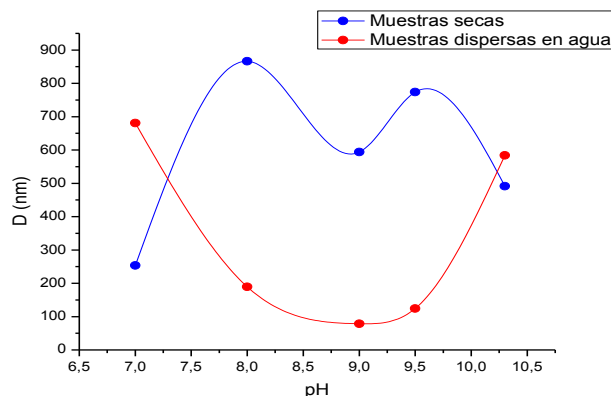


Figura 11. Efecto del secado de las NPM obtenidas.

Los resultados observados en la Figura 11 indican que el efecto del secado y posterior redispersión no es reversible, dado que produce tamaños mayores de nanopartículas producto de diferentes grados de agregación. En cuanto a las partículas mantenidas en suspensión acuosa el menor tamaño se encuentra a pH 9 con 79 nm, valor más pequeño en comparación con las muestras de nanopartículas que fueron secadas. Por lo tanto, se concluye en esta etapa del estudio que las NPM no deben ser secadas y redispersadas, pensando en su posterior utilización para extraer iones metálicos cuando sean funcionalizadas. Cabe mencionar que en algunos casos es necesario secar las nanopartículas obtenidas para realizar los experimentos de caracterización que requieren de muestra seca y cuyos resultados no son influenciados por el grado de agregación de las partículas.

Una vez resueltas las condiciones de pH óptimo de precipitación de las nanopartículas y de la conveniencia de secar o no el producto obtenido, se procedió a determinar las

concentraciones adecuadas de las sales de Fe^{+3} y Fe^{+2} , manteniendo su proporción en 2/1 y pH 9 de síntesis. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12.

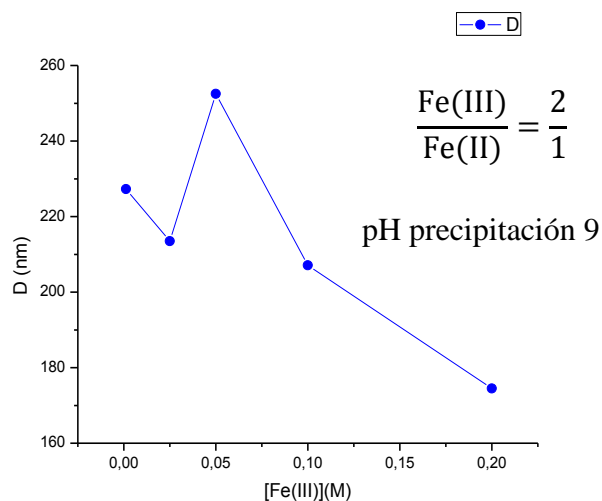


Figura 12. Efecto de la concentración de las sales de Fe^{+2} y Fe^{+3} sobre el tamaño final de las NPM y pH de precipitación 9.

Se observa en la Figura 12 que el menor tamaño de las nanopartículas se obtiene cuando las concentraciones de Fe^{+3} y Fe^{+2} son 0,2 M y 0,1 M, respectivamente. Sin embargo, en este rango estudiado la variación de la concentración de las sales no genera grandes cambios en el tamaño final de las nanopartículas, cuyos valores varían entre 170 y 250 nm, aproximadamente. Jolivet y colaboradores⁶⁷ hacen notar que cuando la proporción de las sales de $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ es 2/1, se obtiene preferentemente un precipitado de magnetita, mientras que con proporciones distintas se consiguen otros subproductos de características magnéticas mucho más débiles.

Se decidió incluir como parte del estudio el efecto del tipo de atmósfera de reacción sobre el tamaño final de las NPM, incluyendo un barrido de pH en la síntesis de las nanopartículas bajo atmósfera oxidante de aire e inerte de N_2 , logrando los resultados que se presentan en la Figura 13.

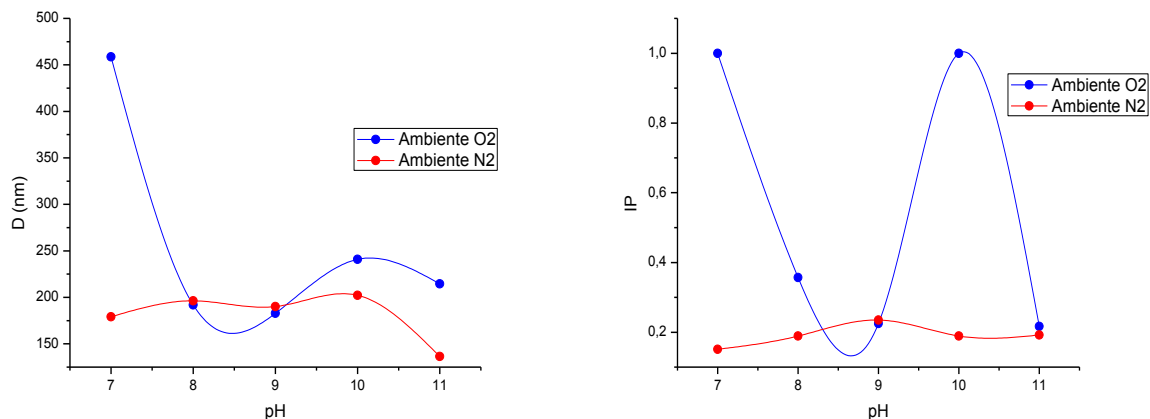


Figura 13. Efecto del tipo de atmósfera de reacción sobre el tamaño promedio y el índice de polidispersidad de las NPM.

Los resultados observados en la Figura 13 indican que existe un efecto considerable del tipo de atmósfera sobre el tamaño obtenido de las NPM en función del pH de precipitación y con mayor énfasis en el índice de polidispersidad. En términos generales, se determina que para obtener tamaños menores de partículas es necesario trabajar en un ambiente exento de oxígeno. Es claro que la atmósfera oxidante favorece la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} , llevando a la formación de subproductos con mayor proporción de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), un tipo de óxido que presenta un grado menor de magnetización de saturación. Este resultado ya había sido indicado en estudios realizados por Maity y colaboradores⁶⁸. En particular, a pH 9 no se observa un cambio importante en el tamaño de las nanopartículas y del índice de polidispersidad cuando se trabaja en uno u otro ambiente.

Las curvas de magnetismo consisten en la medición de la magnetización lograda en una muestra cuando se aplican diferentes intensidades de un campo magnético externo. Se efectúa un barrido de intensidad gradual creciente del campo externo hasta alcanzar un valor máximo de magnetización en la muestra, denominado magnetización de saturación. Posteriormente, el campo externo disminuye gradualmente hasta cero Oe y luego se invierte y se incrementa hasta la nueva máxima saturación, en el sentido

inverso. Cuando el valor del campo aplicado es cero la magnitud de la magnetización residual en la muestra se denomina coercitividad. Un valor de coercitividad cero es un requisito fundamental para que las nanopartículas sean superparamagnéticas, lo que indica que están constituidas por un solo dominio magnético. Este tipo de curvas se obtienen en un equipo denominado Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), el cual caracteriza materiales magnéticos y únicamente exige que el usuario ingrese la masa seca de la muestra a determinar.

Las curvas de magnetismo obtenidas para las nanopartículas de magnetita considerando un rango de pH de precipitación entre 7 y 11 se muestran en la Figura 14.

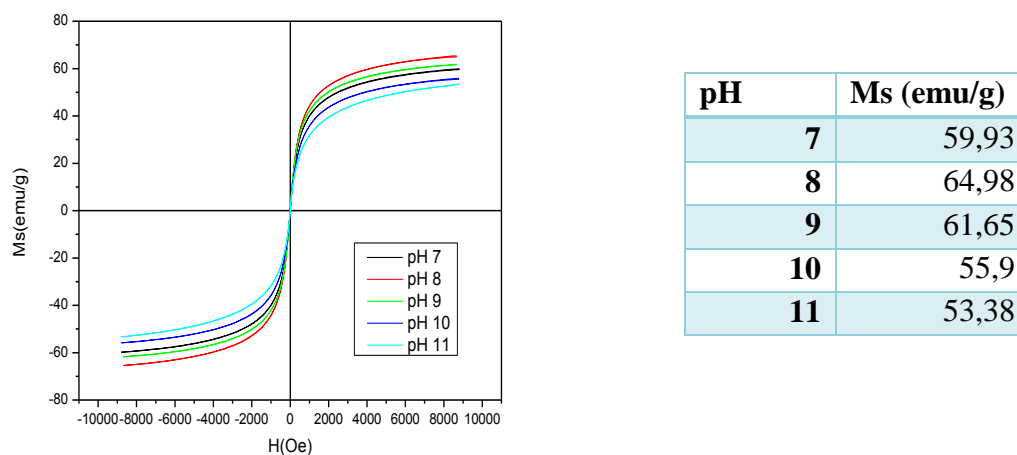


Figura 14. Curvas de magnetismo de las NPM obtenidas con las condiciones óptimas de síntesis y sus respectivos valores de magnetización de saturación.

En la Figura 14 se puede observar que a pH 8 y 9 se obtienen las nanopartículas con mayor valor de magnetización de saturación, corroborando la idea de que en esos valores de pH se favorece la formación de magnetita. Por el contrario, se observa que a pH 7 y 11 se obtienen los menores valores de magnetización de saturación debido a la formación de subproductos que poseen características magnéticas mucho más débiles.

Estos estudios de síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM) señalan que las partículas de menor tamaño y mayor magnetización se obtienen a pH 9 trabajando bajo atmósfera inerte de N₂, asimismo indican que no es conveniente secarlas para un uso

posterior, ya que la redispersión es incompleta y no permite alcanzar los tamaños originales de partícula.

4.1.2 Síntesis de NPMs

Como se pudo comprobar en los estudios realizados en la sección 4.1.1, las NPM tienden a agregarse para alcanzar mayor estabilidad. Este fenómeno produce un aumento en las dimensiones de las nanopartículas, lo que lleva a variaciones en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas.

El proceso de estabilización se realiza principalmente para proteger las nanopartículas de la agregación y adecuar la superficie para su posterior funcionalización. Esta operación consiste en la utilización de especies que se puedan adherir sobre su superficie formando una estructura de tipo *core-shell* entre las nanopartículas y el agente estabilizante. De este modo, se logra generar un sistema disperso más estable debido al efecto adicional de repulsión estérica, apantallando las interacciones dipolares y de Van der Waals que existen entre las nanopartículas sin recubrir⁶⁹.

El ácido oleico ha sido ampliamente utilizado en la estabilización de NPM, dado que forma preferentemente una monocapa densa y protectora en la superficie de las nanopartículas y por ser no tóxico e inocuo para el medioambiente. Datos bibliográficos señalan que el recubrimiento produce un aumento en un rango de 1-5 nm en el tamaño de las nanopartículas y una disminución en su magnetismo⁷⁰. Además, se ha propuesto que el mecanismo del proceso de estabilización con ácidos carboxílicos ocurre mediante la quimisorción de la especie oleato sobre la superficie de las NPM, enlazándose simétricamente a través de los dos átomos de oxígeno⁷¹, tal como se esquematiza en la Figura 15.

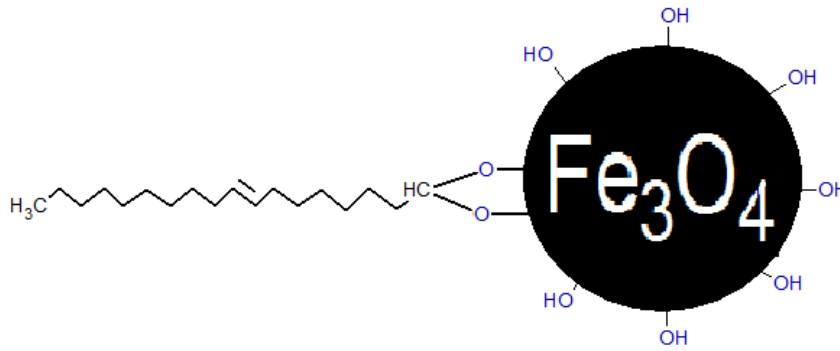


Figura 15. Esquema del tipo de enlace formado por el ácido oleico en la superficie de las NPM.

Una observación importante que se debe hacer notar es que mientras se procedía con la reacción de síntesis de las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico se produce una disminución gradual del pH, probablemente por la evaporación progresiva del amoníaco. Cuando se alcanzaba un valor de pH cercano a 5,5-6 se produce la precipitación masiva e instantánea de las NPMs a los 20 min de reacción, aproximadamente. Estas partículas eran de carácter hidrofóbico debido a las cadenas hidrocarbonadas del ácido oleico que quedan orientadas hacia el solvente. Para comprender la relación de este hecho y el mecanismo de recubrimiento de las NPM con ácido oleico, se realizaron titulaciones potenciométricas del ácido oleico y de las nanopartículas de magnetita. Estas titulaciones permitirían obtener una correlación entre la actividad de las cargas superficiales de la magnetita y la forma de la especie ácido oleico/oleato que será adsorbida químicamente en su superficie. Los resultados del estudio se muestran en la Figura 16.

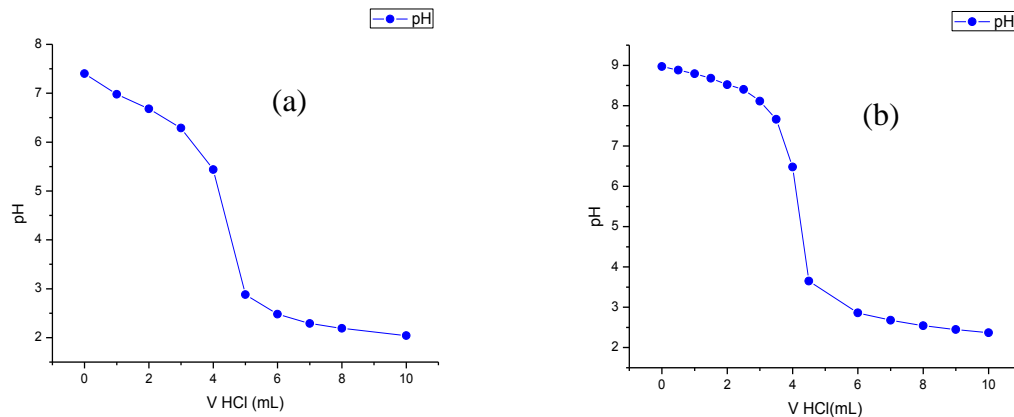


Figura 16. Curvas de titulación del ácido oleico(a) y las NPM(b).

A partir de la curva de titulación del ácido oleico indicada en la Figura 16 (a) se puede estimar un valor de pKa aproximado de 4,4 que debe presentar algunas diferencias con el valor real, debido a que la titulación se realizó en solvente metanol. Tomando este valor como referencia, se puede inferir que el ácido oleico se encontrará, principalmente, en su forma oleato a valores de pH por sobre 4,4. Por otro lado, la titulación de la magnetita, Figura 16 (b), presentó una forma sigmoidal semejante a un comportamiento de un ácido débil, con un pKa aproximado de 5,3, lo cual implica que su superficie se puede encontrar protonada (OH_2^+), neutra (OH) o deprotonada (O^-), tal como se indica en el esquema de la Figura 17.

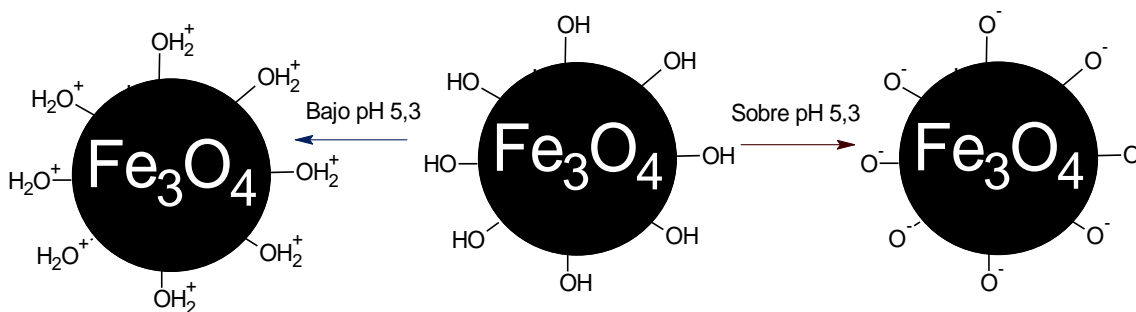


Figura 17. Variación de la carga superficial de la magnetita en función del pH.

Adicionalmente, se incluyó el estudio de la variación del pH en el tiempo de evolución de la síntesis, cuyos resultados se presentan en la Figura 18.

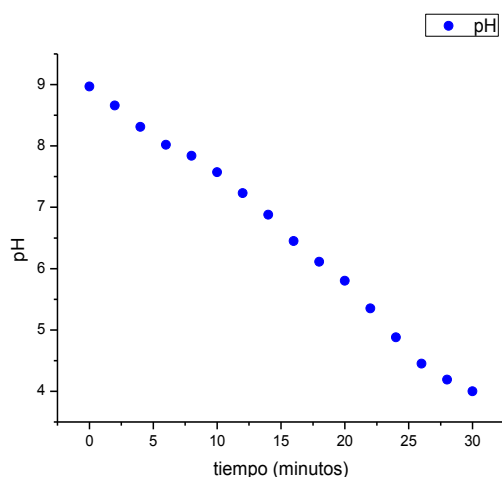


Figura 18. Variación del pH con el tiempo.

De la observación experimental se determinó que la precipitación masiva de las NPM_s siempre se producía aproximadamente a los 20 min y del gráfico de la Figura 18 se observa que a este tiempo, este colapso instantáneo ocurre a pH cercano a 6. Tal como se dedujo de las titulaciones potenciométricas de la Figura 16, a este valor de pH 6 la magnetita se encuentra en presencia de una capa de cargas negativas.

Referencias bibliográficas indican que materiales particulados en suspensión poseen un perfil de comportamiento característico, con un valor de pH límite que determina las cargas de la capa estanca superficial que tendrán las partículas, denominado potencial de carga cero. Además, cuando la densidad de cargas del medio líquido es alta, esta capa es muy densa e impenetrable, mientras que se hace más débil y permeable a medida que se acerca al potencial de carga cero⁷².

Si bien el valor de pKa obtenido de la titulación de las nanopartículas de magnetita no corresponde al valor de potencial de carga cero, que debe ser obtenido mediante mediciones de potencial zeta (5,5 a 7), son valores cercanos y relacionados⁷².

Todos estos antecedentes permiten afirmar que el ácido oleico se encuentra como oleato y solo puede penetrar la capa estanca cargada negativamente cuando se encuentra

debilitada, cercana al potencial de carga cero, alcanzando la superficie de las partículas de magnetita y enlazándose químicamente a ella, tal como se representa en la Figura 15. Una vez comprendido el mecanismo de estabilización de las NPM, se procedió a optimizar el proceso de recubrimiento con ácido oleico para estabilizarlas, considerando la adición de volúmenes variables de ácido oleico con el objeto de obtener las partículas más pequeñas con la mayor magnetización posible. Este estudio consideró la obtención de las distribuciones de tamaño de las nanopartículas mediante la técnica DLS cuando se adicionaron 0,2-0,35-0,5-0,65-0,8-0,9 y 1 mL de ácido oleico. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 19.

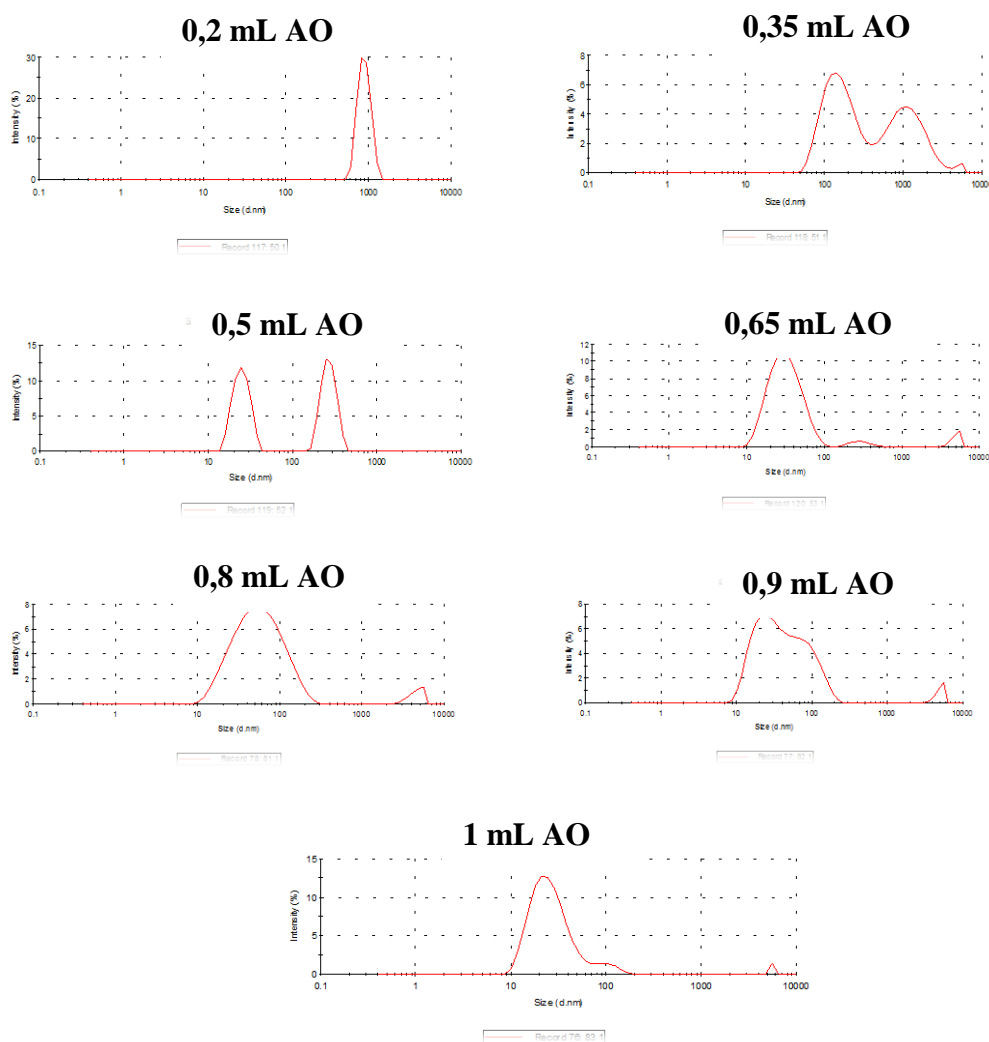


Figura 19. Efecto de la cantidad de ácido oleico agregado sobre el tamaño y distribución de tamaño de las NPM_s.

En la Figura 19 se observa que cuando se adicionan 0,2 mL de ácido oleico el tamaño de partícula obtenido es cercano a los 1000 nm, lo que indicaría que las NPM no se encuentran recubiertas por la capa de oleato y como consecuencia presentan altos grados de agregación. Cuando se añaden de 0,35 a 0,5 mL de ácido oleico se obtienen distribuciones bimodales que señalarían la presencia de dos grupos de partículas, con y sin recubrimiento, en diferentes grados. A partir de la incorporación de volúmenes de 0,65 mL y más se obtendrían partículas con distribuciones de tamaño unimodales que indicarían un recubrimiento completo, que a su vez podrían ser con mono o multicapas de oleato.

En base a los resultados obtenidos en la Figura 19, una representación de los tamaños promedio de partículas se presenta en la Figura 20.

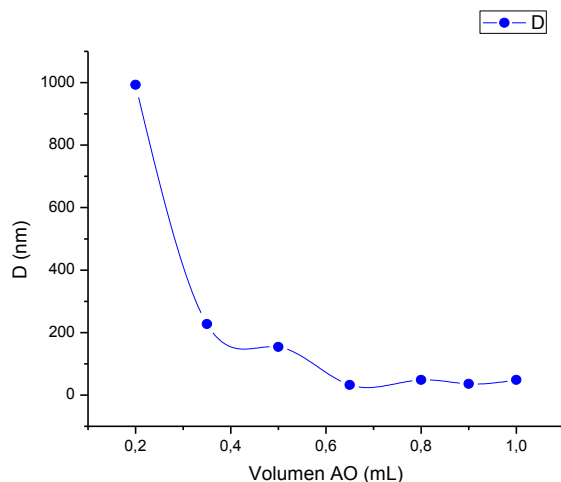


Figura 20. Efecto de la cantidad de ácido oleico agregado sobre el tamaño de las NPM_s.

En esta Figura 20 se puede observar que para volúmenes de ácido oleico agregados entre 0,2 y 0,65 mL el tamaño de las nanopartículas va disminuyendo, mientras que para volúmenes mayores no se advierten cambios significativos en el tamaño. Este comportamiento se debería a que volúmenes menores a 0,65 mL no permiten el

recubrimiento completo de la superficie de las nanopartículas, hecho que induce a la agregación para formar partículas de mayor tamaño, mientras que volúmenes mayores no afectan el tamaño promedio resultante.

Producto de este estudio se obtuvo que el menor valor de tamaño de nanopartículas fue de 32,28 nm cuando se adicionó un volumen de 0,65 mL de ácido oleico. Este valor de tamaño promedio es mucho menor que los obtenidos en la síntesis de NPM sin recubrir, lo cual permite establecer el efecto del ácido oleico como agente estabilizante.

La segunda parte del estudio incorporó la adición del volumen óptimo de ácido oleico de 0,65 mL a diferentes tiempos de síntesis de las NPM, incluyendo la preparación de las nanopartículas de magnetita con el ácido *in-situ*. Este estudio consideró la obtención de las distribuciones de tamaño de las nanopartículas a los tiempos de reacción 0, 10, 15 y 20 minutos, cuyos resultados se presentan en la Figura 21.

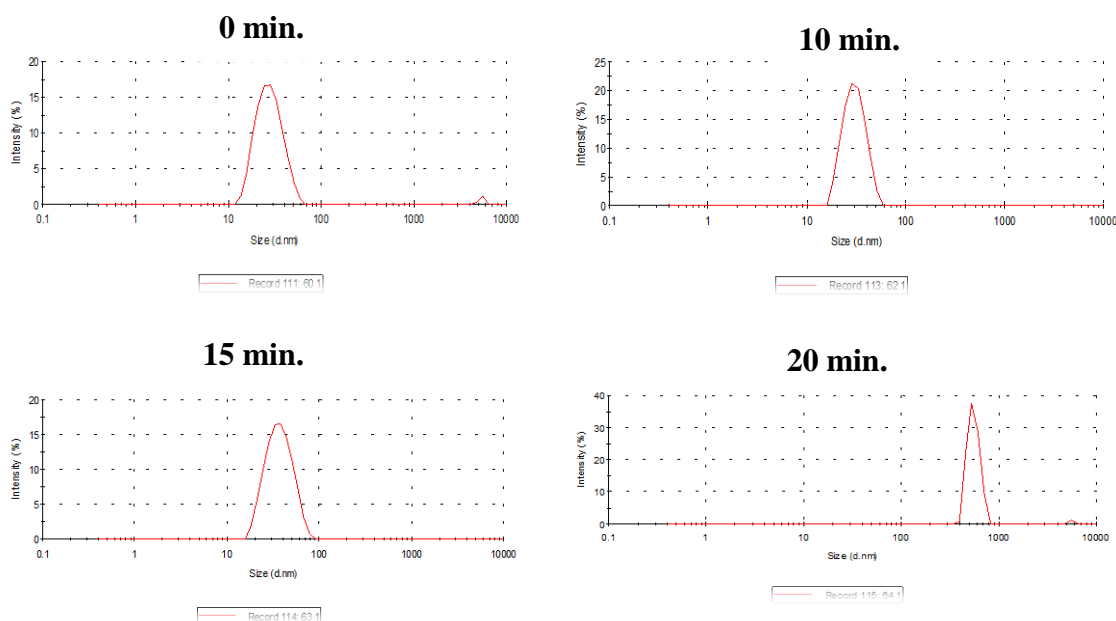


Figura 21. Efecto del tiempo de adición del ácido oleico sobre el tamaño y distribución de tamaño de las NPM_s.

En la Figura 21 se puede observar que entre los tiempos de agregado 0 y 15 minutos se observan distribuciones de tamaño unimodales con tamaños cercanos a los 30 nm. En el tiempo de agregado de 20 minutos se observa una distribución de tamaño unimodal en un rango de tamaños cercanos a los 1000 nm. Este resultado se debería a que el proceso de recubrimiento ocurre sobre nanopartículas que presentan un grado alto de agregación en los instantes finales de la síntesis.

En base a los resultados obtenidos en la Figura 21, una representación de los tamaños promedio de partícula obtenidos se presenta en la Figura 22.

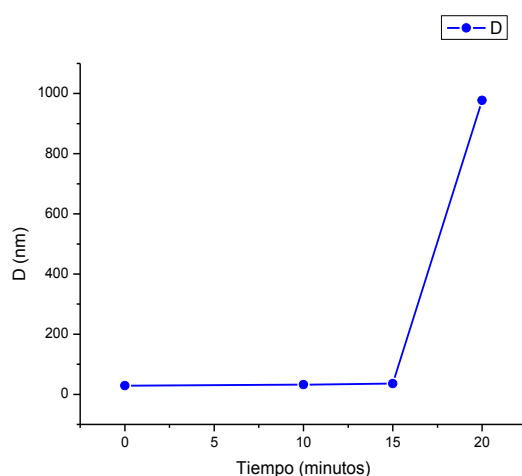


Figura 22. Efecto del tiempo de agregado del ácido oleico sobre el tamaño final de las NPM_s.

En la Figura 22 se observa que al agregar el ácido oleico junto con la mezcla de sales de Fe⁺³ y Fe⁺² al inicio de la síntesis se alcanza un tamaño de partícula de 28,6 nm, con valores similares en los tiempos de agregado a los 10 y 15 minutos.

A partir de estos resultados se define que el tiempo de agregado óptimo para el proceso de estabilización es durante los primeros 15 min de iniciada la reacción de síntesis de las NPM_s.

Al igual que los resultados presentados en la Figura 14, que indicaron los magnetismos de saturación de las nanopartículas de magnetita descubierta, en esta parte del estudio se

incluyeron los mismos pH de precipitación, pero esta vez en presencia de oleato para obtener las nanopartículas estabilizadas, consiguiendo los resultados mostrados en la Figura 23.

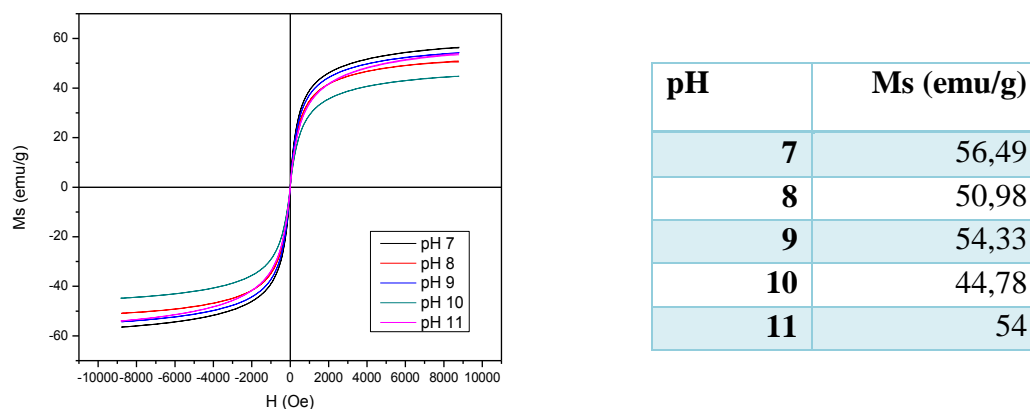


Figura 23. Curvas de magnetismo de las NPM_s obtenidas con las condiciones de pH de precipitación variable y sus respectivos valores de magnetización de saturación (Ms).

Los valores de magnetización de saturación obtenidos de las curvas de magnetismo indicados en la Figura 23 son menores en comparación con los de las NPM sin recubrir, debido a la adición superficial de materiales no magnéticos que tienen un efecto de apantallamiento y disminución del magnetismo resultante.

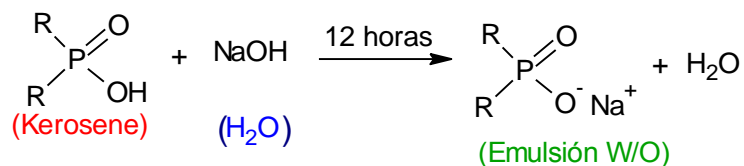
Los estudios anteriores de esta misma sección determinaron el pH 9 como valor óptimo para realizar la síntesis de las nanopartículas, dado que a este valor se obtenían las partículas más pequeñas. A pesar de que a pH 9 no se obtiene el mayor valor de magnetización, sí se alcanza un alto valor, asegurando el tamaño más pequeño de NPMs.

4.1.3 Funcionalización de las NPM_s con los extractantes organofosforados

La etapa de funcionalización de las NPM_s se realizó según lo descrito en la sección 3.2.1.3. y se fundamenta en la interacción hidrofóbica entre las cadenas

hidrocarbonadas del ácido oleico y de los extractantes organofosforados⁷³, tal como se esquematiza en la Figura 24.

a) Preparación del extractante saponificado:



b) Funcionalización de NPM_s con extractante saponificado:

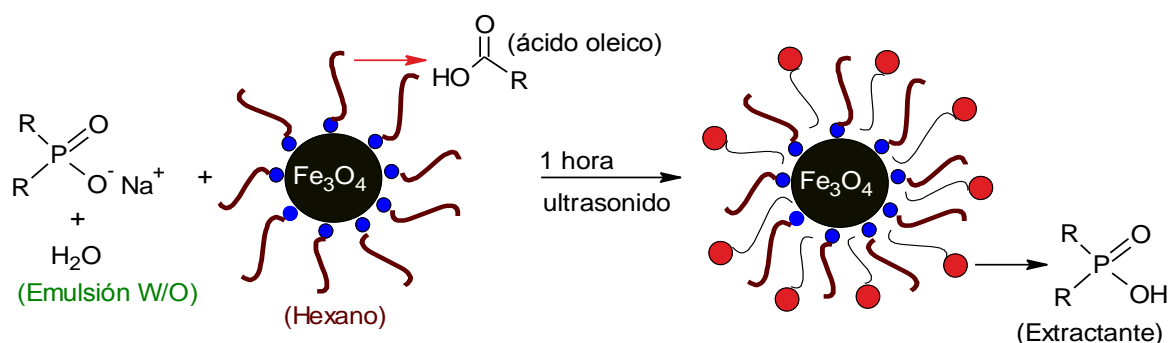


Figura 24. Representación del proceso de funcionalización de NPM_s con extractantes organofosforados.

El extractante se adicionó en su forma saponificada para favorecer la orientación de su superficie cargada hacia el solvente acuoso y la cadena hidrocarbonada hacia las ramificaciones del ácido oleico, favoreciendo la interacción tipo van der Waals.

Para describir claramente las nanopartículas funcionalizadas obtenidas se adoptaron las siguientes siglas para referir como NPM_s-Cy 272, NPM_s-Cy301 y NPM_s-D2EHPA, a las nanopartículas recubiertas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, respectivamente. En la sección 4.1.4 se describe en detalle la caracterización física y química de estas nanopartículas funcionalizadas en esta última etapa de síntesis.

4.1.4 Caracterización de las nanopartículas funcionalizadas con extractantes

4.1.4.1 Tamaño de partícula

Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para las nanopartículas funcionalizadas NPM_s-Cy 272, NPM_s-Cy301 y NPM_s-D2EHPA se muestran en la Figura 25.

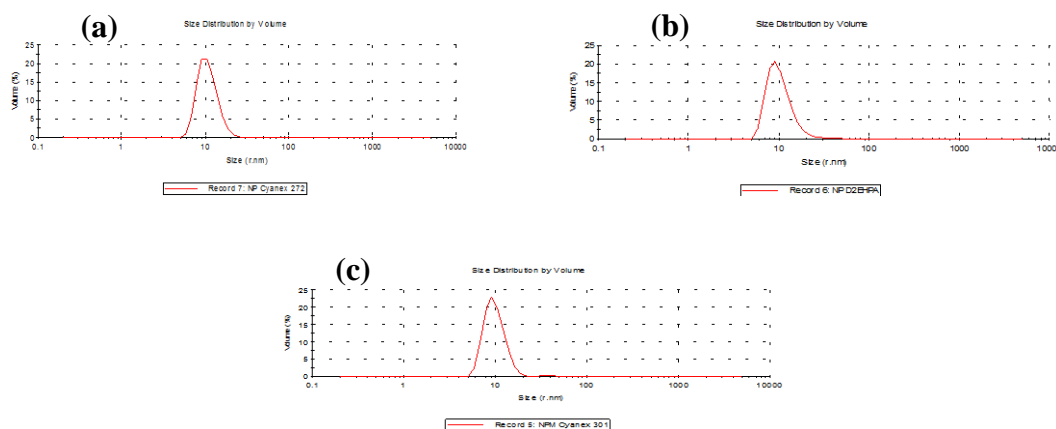


Figura 25. Distribución de tamaño de (a) NPM_s-Cy 272, (b) NPM_s-D2EHPA y (c) NPM_s-Cy 301.

En la Figura 25 se observa que en todos los casos las distribuciones de tamaño de las nanopartículas son muy similares, de tipo unimodales cuyos tamaños promedio se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas en la síntesis.

Muestra	Tamaño de nanopartículas
NPM _s -Cy 272	10,9 nm
NPM _s -Cy 301	10 nm
NPM _s - D2EHPA	10,5 nm

Se observa en la Tabla 2 que los tamaños promedio de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes organofosforados no presentan variaciones significativas, con valores entre 10 y 11 nm, aproximadamente. Estos resultados demuestran que el producto obtenido corresponde a nanopartículas recubiertas muy pequeñas, hecho que garantiza la máxima área superficial de adsorción posible.

Los tamaños alcanzados para estas nanopartículas funcionalizadas son menores comparados con aquellos obtenidos para las nanopartículas precursoras, las estabilizadas NPM_s y las de magnetita sin recubrir NPM. Este fenómeno se produciría debido a que en el proceso de funcionalización las NPM_s se someten a un baño ultrasonido, hecho que logra disgregar completamente en los dominios individuales aquellos agregados que se pudieron formar. De esta manera, se puede recubrir con el extractante la superficie de las partículas constituidas sólo por dominios individuales antes de producirse algún grado de agregación de ellas.

4.1.4.2 Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo obtenidas para las nanopartículas funcionalizadas $\text{NPM}_s\text{-Cy 272}$, $\text{NPM}_s\text{-Cy301}$ y $\text{NPM}_s\text{-D2EHPA}$ se presentan en la Figura 26.

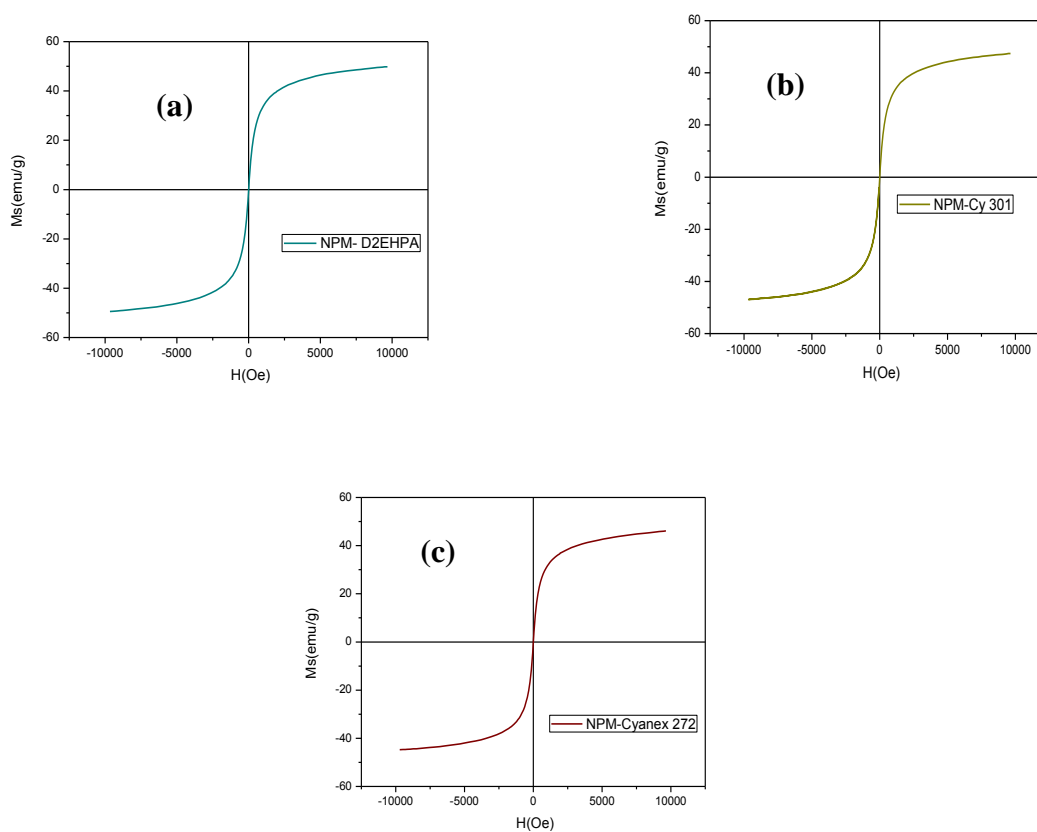


Figura 26. Curvas de magnetismo obtenidas para (a) $\text{NPM}_s\text{-D2EHPA}$, (b) $\text{NPM}_s\text{-Cy 301}$ y (c) $\text{NPM}_s\text{-Cy 272}$.

Las curvas de tipo sigmoideal obtenidas en los tres casos de nanopartículas se asemejan a las curvas típicas registradas en bibliografía con valores de magnetización de saturación entre 45 y 50 emu/g, tal como se observa en la Tabla 3.

Una revisión exhaustiva de las curvas de magnetismo de la Figura 26 revela valores de coercitividad muy próximos a cero, que son considerados en el rango del error experimental, lo que indica ausencia de magnetización remanente, por lo cual es posible aseverar que las nanopartículas son superparamagnéticas.

En la Tabla 3 se incluyeron los valores obtenidos en las secciones 4.1.1 y 4.1.2 para la magnetita sin recubrir y la magnetita estabilizada con ácido oleico con el objeto de poder comparar los resultados en las diferentes etapas evolutivas de recubrimiento.

Tabla 3. Valores de magnetización de saturación de las nanopartículas.

Muestra	Magnetización de saturación
NPM	62 emu/g
NPM_s	54 emu/g
NPM_s-Cy 272	46 emu/g
NPM_s-Cy 301	47 emu/g
NPM_s- D2EHPA	50 emu/g

Los datos presentados en la Tabla 3 indican que las NPM tienen un valor de magnetización de saturación de 62 emu/g, valor que coincide con el rango reportado por los autores que ocupan el método de síntesis de la co-precipitación y es menor al que presenta la magnetita a escala macroscópica (92 emu/g)⁷⁴. En esta Tabla 3, se puede observar que a medida que se incorporan capas de recubrimiento la magnetización resultante va disminuyendo, 62 emu/g para la magnetita sin recubrir, 54 emu/g para la magnetita estabilizada con ácido oleico y entre 46 y 50 emu/g para la funcionalizada con los extractantes.

Si bien la magnetita funcionalizada disminuye aproximadamente un 24% su magnetización, con respecto a la magnetita inicial, el valor resultante es suficiente para permitir un comportamiento adecuado que permita la dispersión de las partículas y su

colapso frente a un imán externo. Este comportamiento es uno de los requisitos buscados para cumplir con el objetivo final de esta memoria de título.

Todos estos resultados indican que a pesar de que las nanopartículas de magnetita, sin recubrir o recubiertas, se encontraban aglomeradas, permanecen como partículas superparamagnéticas de un solo dominio, lo que permite afirmar que no pierden su condición de partículas individuales.

4.1.4.3 Espectroscopia FTIR-ATR

La espectroscopía de reflexión total atenuada se fundamenta en la reflexión que experimenta la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica.

Esta técnica proporciona la misma información que la espectroscopia infrarroja, pero se diferencia en que a valores de números de onda sobre 3000 cm^{-1} las señales son más débiles, debido a que las ondas tienen un menor grado de penetración en las muestras.

Los espectros FTIR obtenidos para las nanopartículas se muestran en la Figura 27.

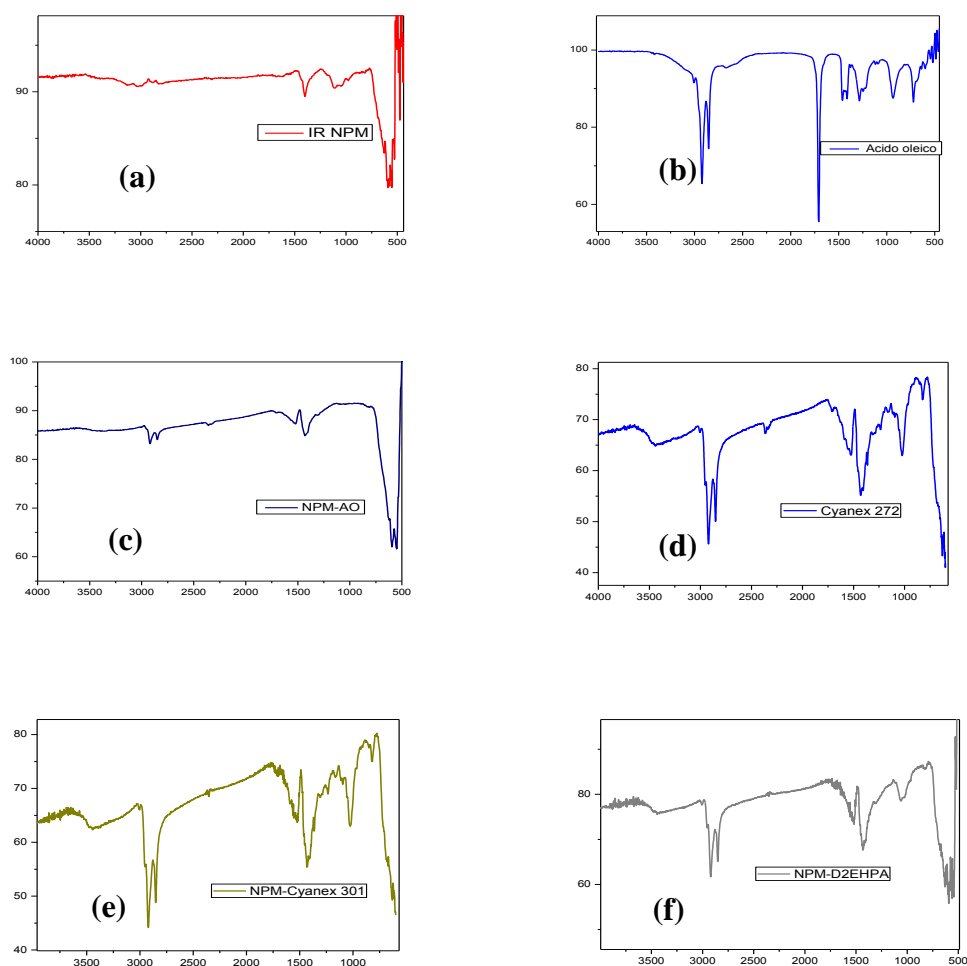


Figura 27. Espectros FTIR obtenidos para el ácido oleico y las nanopartículas sintetizadas (a) NPM, (b) ácido oleico puro, (c) NPMs, (d) NPMs-Cy 272, (e) NPMs-Cy301 y (f) NPMs-D2EHPA.

Tabla 4. Señales asignadas en los espectros FTIR de las nanopartículas obtenidas y del ácido oleico puro.

Muestra	Número de onda	Tipo de vibración
NPM	571 cm ⁻¹	Stretching Fe-O-Fe
Ácido oleico	940 cm ⁻¹ 1285 cm ⁻¹ 1456 cm ⁻¹ 1708 cm ⁻¹ 2844-2934 cm ⁻¹	O-H fuera del plano Stretching C-O O-H en el plano Stretching C=O Stretching sim. y asim. CH ₂
NPM_s	542 -601 cm ⁻¹ 1425 cm ⁻¹ 1524 cm ⁻¹ 2854-2923 cm ⁻¹	Stretching Fe-O-Fe Stretching asimétrico COO ⁻ Stretching simétrico COO ⁻ Stretching sim. y asim.CH ₂
NPM_s-Cy 272	1017 cm ⁻¹ 1162 cm ⁻¹ 1432-1530 cm ⁻¹ 2359 cm ⁻¹ 2851-2921 cm ⁻¹ 3443 cm ⁻¹	Stretching P-OH Stretching P=O (sobrepuesta) Stretching sim. y asim.COO ⁻ Stretching P(O)-OH Stretching sim. y asim.CH ₂ Stretching OH
NPM_s-Cy 301	597 cm ⁻¹ 1428 – 1525 cm ⁻¹ 2356 cm ⁻¹ 2844-2922 cm ⁻¹	Stretching P=S Stretching sim. y asim.COO ⁻ Stretching S-H Stretching sim. y asim.CH ₂
NPM_s-D2EHPA	1054 cm ⁻¹ 1438-1518 cm ⁻¹ 2849-2920 cm ⁻¹ 3434 cm ⁻¹	Stretching P-O-C Stretching sim. y asim.COO ⁻ Stretching sim. y asim.CH ₂ Stretching OH

En el espectro de la Figura 27 (a), correspondiente a las nanopartículas de magnetita sin recubrir, solo se pueden apreciar señales bajo los 1500 cm^{-1} , ya que estas nanopartículas no presentan materia orgánica en su composición. Se puede identificar la señal correspondiente a la vibración del enlace Fe-O-Fe, que es característica de la magnetita⁷⁵.

En el espectro de la Figura 27 (b), correspondiente al ácido oleico puro, se pueden observar las bandas características del grupo carbonilo, perteneciente al ácido oleico y los grupos metilénicos a 1700 cm^{-1} y bajo 3000 cm^{-1} , respectivamente.

En el espectro de la Figura 27 (c) correspondiente a las NPM_s se observan bandas en 1425 cm^{-1} y 1524 cm^{-1} que pertenecen al grupo COO^- del ácido oleico que se adsorbe en la superficie de las NPM. Los autores han propuesto que si la diferencia de las dos señales anteriormente señaladas es menor a 110 cm^{-1} se puede proponer que la adsorción del ácido oleico ocurre a través de un quelato bidentado⁷⁶, lo que se cumple en el caso de las NPM_s obtenidas en la síntesis. Este mismo hecho se ve corroborado al comparar el espectro (b) del ácido oleico puro con el espectro (c) de la magnetita estabilizada, dado que desaparece la señal carbonilo del ácido oleico.

En los espectros (c), (d) y (e) de la Figura 27, correspondientes a las NPM funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA, se pueden distinguir algunas señales características de los grupos organofosforados, así como la persistencia de señales observadas en el espectro (c), confirmando la presencia del ácido oleico adsorbido en la superficie. Sin embargo, las señales de los extractantes organofosforados son débiles en comparación con los otros grupos funcionales presentes, ya que se encontrarían adsorbidos a la superficie de la magnetita-oleico en concentración menor.

4.1.4.4 Microscopia electrónica SEM y TEM

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite analizar propiedades de las partículas tales como: tamaño, forma y textura. El equipo genera un haz de electrones de alta energía para iluminar la muestra y posteriormente con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la

superficie de la misma para crear una imagen que refleja sus características superficiales.

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) ocupa el mismo fundamento que la microscopia SEM, pero en este caso el haz de electrones incidente atraviesa la muestra observada y la sombra de detalles finos es capturado en una pantalla. Esta técnica entrega información detallada de la estructura de la muestra.

Los resultados de las mediciones de SEM y TEM para las nanopartículas en sus distintas etapas evolutivas se presentan en las Figuras 28 y 29.

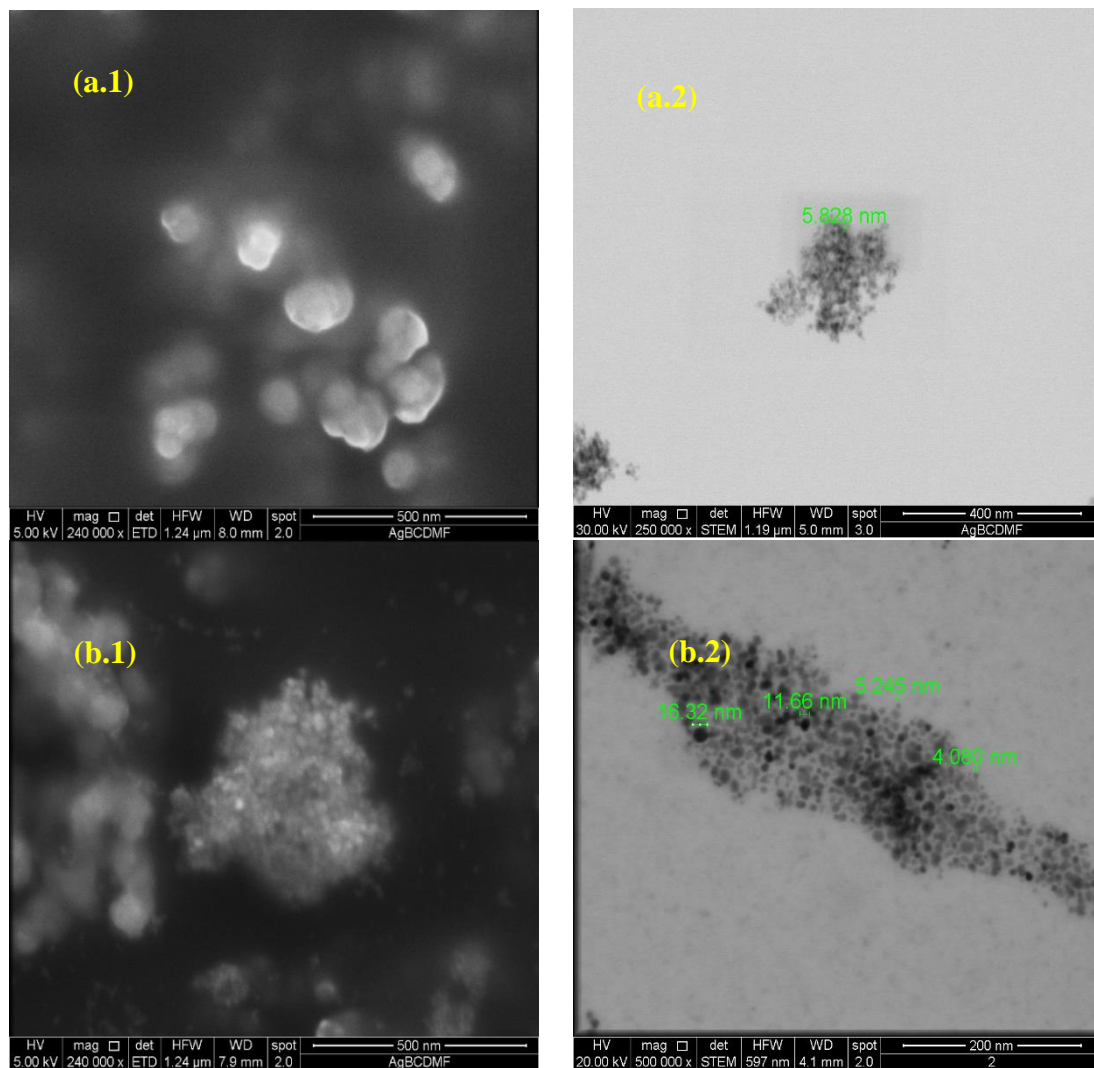


Figura 28. Imágenes obtenidas de las (a) NPM y (b) NPMs mediante (1) SEM y (2) TEM.

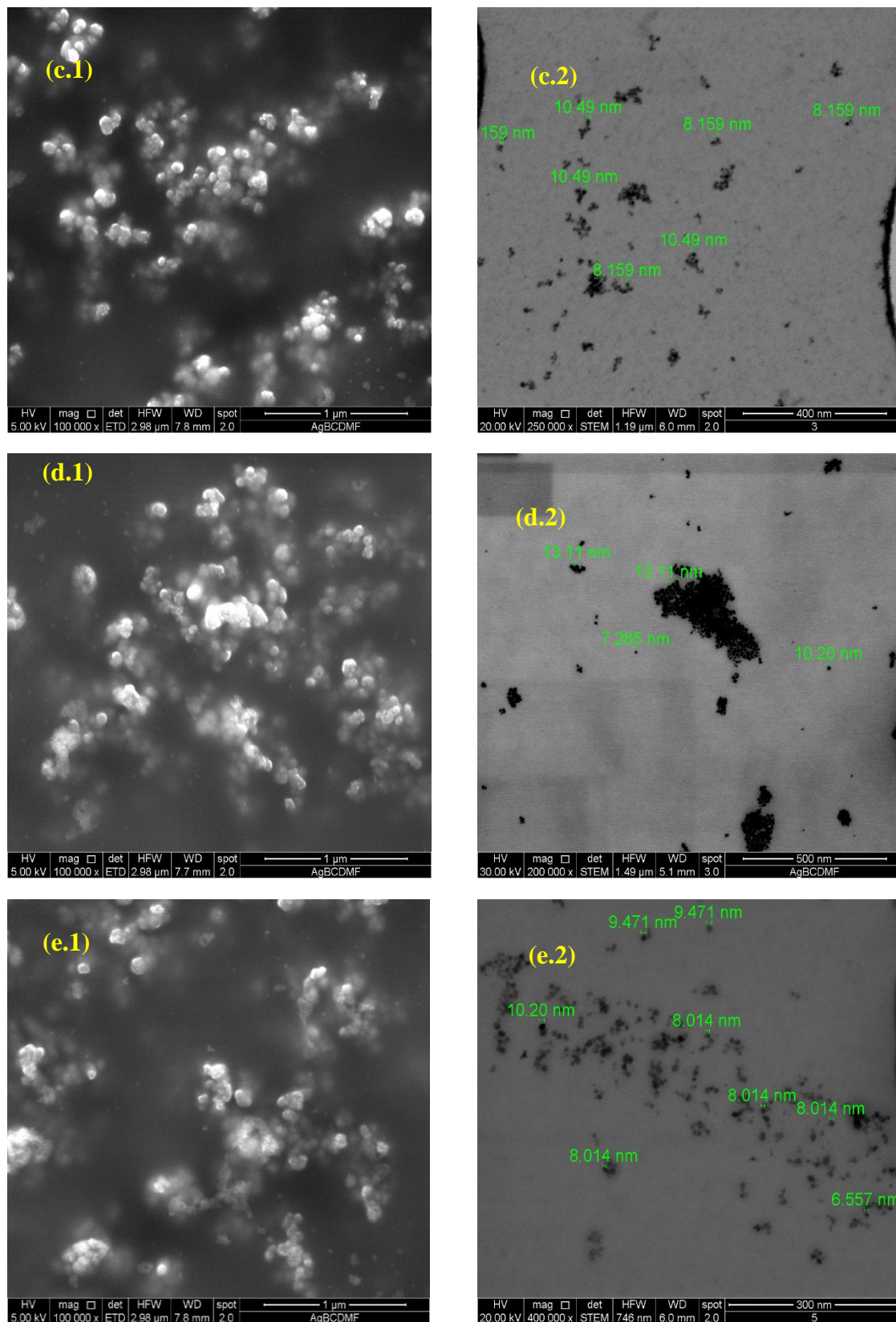


Figura 29. Imágenes de (c) NPM-Cy 272, (d) NPMs-D2EHPA y (e) NPMs-Cy 301 obtenidas mediante (1) SEM y (2) TEM.

Dado que las nanopartículas para ser observadas por las técnicas SEM y TEM deben ser secadas, es posible que presenten grados de aglomeración importantes. En la imagen **a.1** de la Figura 28 se observa que las nanopartículas de magnetita (NPM) tienen una morfología de tendencia esférica y que, además, presentan un grado de aglomeración importante con tamaños del orden de los 100 nm. Por otro lado, la imagen TEM **a.2** revela que estos aglomerados están compuestos a su vez por partículas mucho más pequeñas, del orden entre 5 y 10 nm, aproximadamente.

Las imágenes **b.1** y **b.2** de la Figura 28 dan cuenta de la morfología de las nanopartículas de magnetita estabilizada con ácido oleico mediante SEM y TEM, respectivamente. En ambas imágenes se observan grados de aglomeración importantes y particularmente la imagen TEM **b.2** evidencia el núcleo de las nanopartículas de magnetita y su cobertura oleica. Además, se advierte un incremento en el tamaño, incluyendo la cobertura, a alrededor de 10 nm, aproximadamente.

En las imágenes (c) NPM-Cy 272, (d) NPMs-D2EHPA y (e) NPMs-Cy 301 de la Figura 29 presentan la misma morfología percibida para las nanopartículas funcionalizadas con los tres extractantes, manteniendo aproximadamente los tamaños de la magnetita estabilizada en el orden de los 10 nm. En estas imágenes se observa que las NPMs funcionalizadas mantienen la morfología de tendencia esférica, pero se advierten con un pequeño grado de imperfección en la superficie y además con un grado de aglomeración menor.

4.1.4.5 Estabilidad térmica

La termogravimetría es una técnica de análisis que mide la variación del peso de una muestra que se somete a un programa de temperaturas controlado bajo una atmósfera específica. Esta técnica proporciona información sobre procesos tales como descomposiciones, sublimaciones, reducciones, desorciones y absorciones en los materiales. En el caso de las nanopartículas modificadas superficialmente, la técnica brinda información acerca de los distintos recubrimientos orgánicos que poseen.

Las curvas de estabilidad térmica (TGA) y su diferencial (DTG) obtenidas para las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Figura 30.

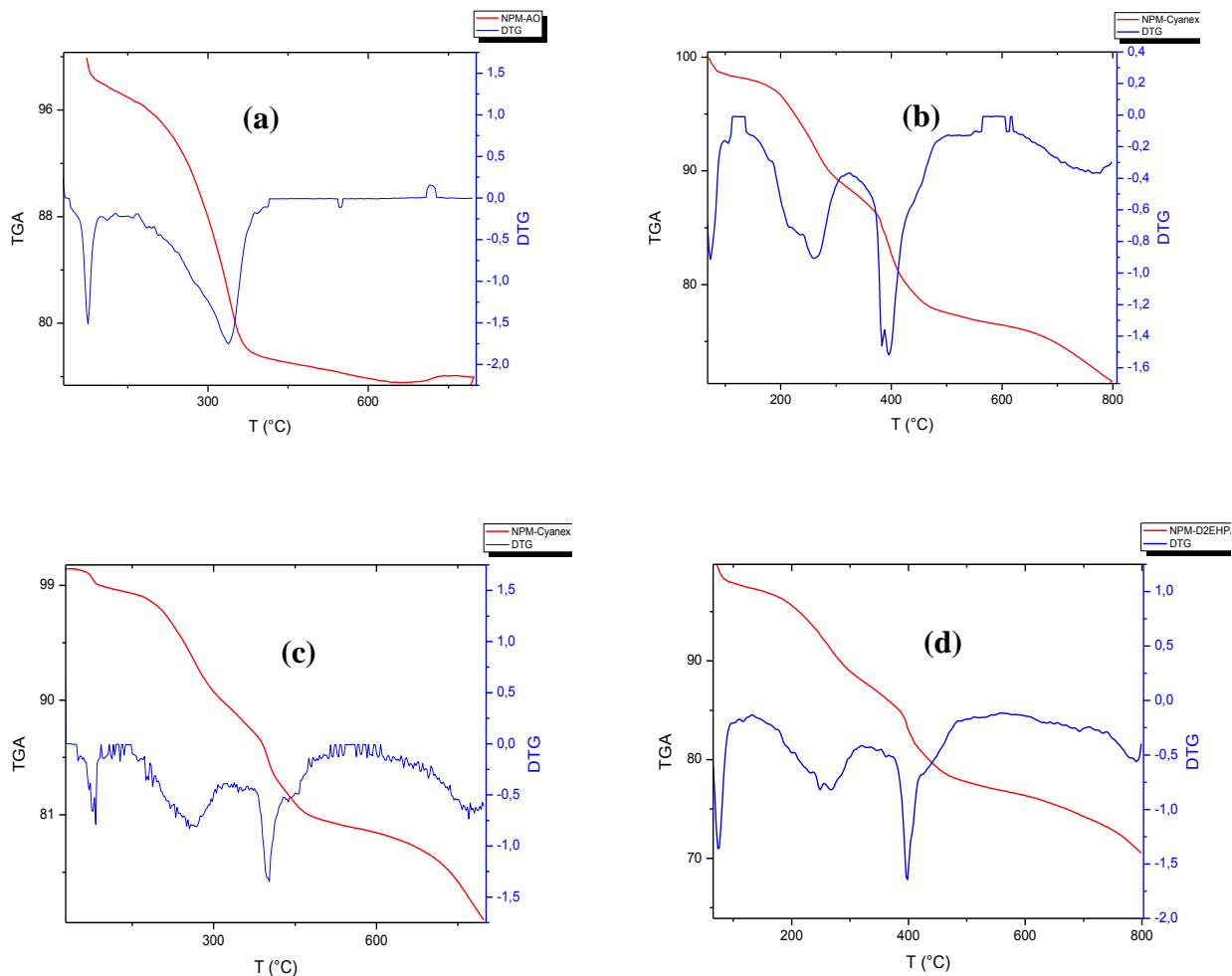


Figura 30. Curvas TGA y DTG (a) NPM_s, (b) NPM_s-Cy 272, (c) NPM_s-Cy 301 y (d) NPM_s- D2EHPA

En todas las curvas TGA de la Figura 30 (representadas por la línea azul) se observan pérdidas no uniformes de masa a medida que se incrementa la temperatura, indicando que son debidas a liberación de gases típicos por descomposición de material orgánico. Dichas pérdidas de masa características son representadas mediante un peak en las curvas DTG (línea roja).

El resumen de la información proporcionada por las curvas TGA y DTG para el conjunto de nanopartículas se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Información proporcionada por las curvas TGA y DTG de las nanopartículas sintetizadas.

Muestra	Temperatura	% Masa perdida
NPM_s	338 °C	17,64
NPM_s-CY 272	260 °C	8,36
	383 °C	12,26
NPM_s-CY 301	264 °C	7,7
	446 °C	10,55
NPM_s- D2EHPA	248 °C	9,63
	397 °C	10,55

En todas las curvas TGA de la Figura 30 se pueden apreciar pérdidas de masa menores al 1% bajo los 100°C, que pueden ser atribuidas a algún solvente volátil remanente utilizado en el proceso de síntesis.

En la curva (a) correspondiente a las NPM_s se puede apreciar una pérdida de masa significativa a una temperatura de 338°C. Los compuestos orgánicos que están quimiadsorbidos en la superficie de los materiales se descomponen en CO₂ a temperaturas mayores a 338°C, mientras que los que se encuentran fisiadsorbidos lo hacen a temperaturas menores⁷⁷. Por lo tanto, es posible asignar la pérdida de masa de la curva (a) a la desorción y posterior descomposición del ácido oleico quimiadsorbido en la superficie de las nanopartículas.

En las curvas (b), (c) y (d) de la Figura 30 se presentan dos pérdidas de masa significativas, la primera entre 248 y 264°C que puede ser asignada a la descomposición de los extractantes fisiadsorbidos y la segunda entre 383 y 446°C a la desorción y posterior descomposición del oleato⁷⁸. Además, se puede apreciar que la

temperatura de pérdida de masa de los extractantes CYANEX 301 y D2EHPA es mayor que la del CYANEX 272, hecho que puede ser atribuido a que son de mayor peso molecular por la presencia la presencia de un átomo de oxígeno adicional u otro más pesado como el azufre.

4.2 Extracción de elementos lantánidos con nanopartículas funcionalizadas

Se realizaron estudios de extracción con el fin de evaluar la efectividad de remoción de los metales La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} y Nd^{+3} en solución acuosa mediante nanopartículas funcionalizadas con los extractantes D2EHPA, CYANEX 272 y CYANEX 301.

Los resultados de extracción-adsorción pueden ser representados como porcentaje de metal extraído mediante la ecuación 2.

$$\%E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Donde %E es el porcentaje de extracción, C_0 es la concentración del ión metálico en la solución de alimentación C_e , su concentración en la fase acuosa agotada denominada como refino. También, los resultados pueden ser expresados como capacidad de carga, valor que permite determinar la masa de la especie retenida por una determinada masa de material adsorbente, relación dada por la ecuación 3.

$$q = \frac{V \times PM_{Ln} \times (C_a - C_e)}{M} \quad (3)$$

Donde q es la capacidad de carga de las nanopartículas funcionalizadas con extractantes ($\text{mg}_{Ln}/\text{g}_{NP}$), V es el volumen de la alimentación (mL), PM_{Ln} es el peso molecular del ión metálico extraído (g/mol), C_a y C_e son las concentraciones del ión metálico en la alimentación y el refino (M) y M es la masa de nanopartículas utilizadas en la extracción (g).

4.2.1 Equilibrio de adsorción

Los experimentos de equilibrio de adsorción permiten determinar la capacidad de adsorción de metales que pueden lograrse con las nanopartículas funcionalizadas, expresadas como porcentaje de extracción y/o la capacidad de carga que pueden alcanzar.

En los experimentos de adsorción se utilizaron las siguientes condiciones de trabajo:

Solución de alimentación: 50 mL del ión lantánido 0,25 mM a pH 4

Suspensión de nanopartículas funcionalizadas: 7 mL

Velocidad de agitación: 600 rpm

Tiempo de contacto: 1h

Experimentos preliminares indicaron que a la hora de contacto entre las NPMs funcionalizadas y las soluciones de alimentación se habría alcanzado los valores máximos de adsorción, hecho que permite demostrar que fue alcanzado el equilibrio de extracción.

Los resultados obtenidos representados como %E y capacidad de carga (q) se muestran en las Figuras 31 y 32.

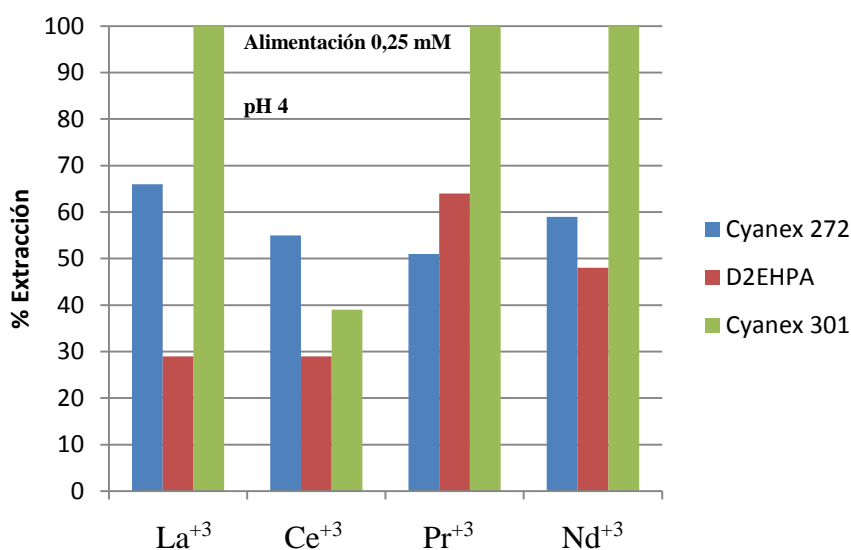


Figura 31. %E obtenido en la extracción de los iones lantánidos en solución acuosa mediante nanopartículas funcionalizadas.

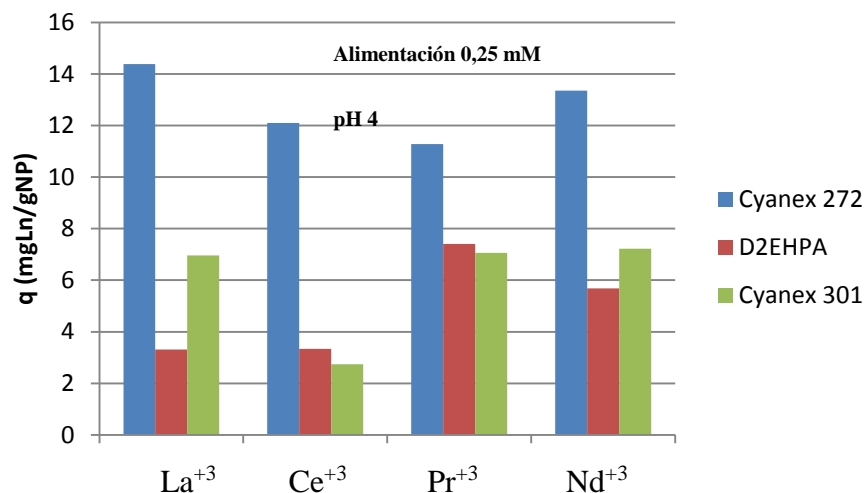
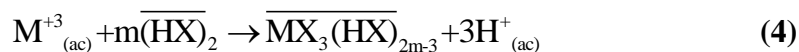


Figura 32. Capacidad de carga obtenida de las nanopartículas funcionalizadas en la extracción de los iones lantánidos en solución acuosa.

Los valores de q presentados en la Figura 32 están normalizados de acuerdo a la masa de nanopartículas presentes en los 7 mL de suspensión determinadas previamente por el método del peso seco.

En la Figura 31 se observa que el mayor valor de %E se obtiene con las NPM_s-Cy 301 para los iones La³⁺, Pr³⁺ y Ce³⁺, mientras que los menores %E se alcanzan con las NPM_s-D2EHPA para los iones La³⁺ y Ce³⁺, respectivamente. Estos resultados no se correlacionan con los datos obtenidos en estudios anteriores realizados para la SX convencional⁷⁹, donde se encuentra que el extractante D2EHPA presenta mayores %E que los extractantes CYANEX 301 y CYANEX 272 para los iones lantánidos en solución acuosa. La diferencia de estos resultados se puede originar en el proceso de funcionalización de las nanopartículas, lo que puede deberse a diferente efectividad del recubrimiento y presentar diferentes porcentajes de extractante en las nanopartículas.

Por otro lado, es conocido que la estequiometría del proceso de extracción mediante extractantes ácidos organofosforados en la SX convencional se fundamenta en la reacción química dada por la ecuación (4)⁸⁰.



Donde M^{+3} es el ión metálico a extraer, $(HX)_2$ es el extractante contenido en la fase orgánica en su forma de dímero y $\overline{MX_3(HX)}_{2m-3}$ es el complejo metálico soluble solo en fase orgánica. En el caso de la extracción de iones lantánidos mediante nanopartículas funcionalizadas, los extractantes se encuentran fijados en la superficie de la partícula, disminuyendo su movilidad en el proceso de extracción y, por lo tanto, no cumpliendo necesariamente la estequiometría del proceso en SX convencional.

En relación a los resultados presentados en la Figura 32, se aprecia que la mayor capacidad de carga se logra con las NPM_s-Cy 272 para el La⁺³ y el menor valor obtenido es con las NPM_s-Cy 301 para el Ce⁺³. Estos valores se comparan en la Tabla 6 con otros materiales adsorbentes utilizados para la remoción de metales^{81,82,83,84,85}.

Tabla 6. Capacidad de carga de distintos materiales adsorbentes en la extracción de metales.

Material	Modificación superficial	Metal	q(mg/g)
Nanopartículas Fe ₃ O ₄	Ninguna	Pd(II)	10,9
		Pt(IV)	13,26
Carbón activado comercial	Ninguna	Cr(IV)	4,7
Nanopartículas Fe ₃ O ₄	Ninguna	Cr(IV)	19,2
Nanopartículas Maghemita	Ninguna	Cr(IV)	19,4
Nanopartículas Fe ₃ O ₄	SDS	Cu(II)	24,3

En la Tabla 6 se puede observar que el valor de la capacidad de carga (q) obtenido en la extracción de La⁺³ mediante adsorción con NPM_s-Cy 272 se encuentra dentro del rango de resultados presentados por otros autores en la remoción otros metales. Como estudio preliminar los valores de “q” obtenidos permiten proponer esta metodología, al menos

para el elemento lantano, como una vía de extracción alternativa al proceso de SX convencional.

4.2.2 Cinética de adsorción

Dado que los experimentos de cinéticos de los elementos lantánidos con las nanopartículas funcionalizadas permiten determinar la evolución de la extracción (adsorción) en el tiempo, y cuanta carga se puede lograr en las NPMs funcionalizadas, dan cuenta de la efectividad del proceso.

Todos los antecedentes de las reacciones de extracción por solventes indican que los elementos lantánidos se comportan de manera similar con los diferentes extractantes de la familia de los organofosforados, tal como los empleados en esta memoria de título.

En estos experimentos se determinó la cinética de extracción de La^{+3} , dados sus buenos resultados preliminares de adsorción, mediante las nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272 (NPM_s-Cy 272). Los resultados obtenidos como %E en el tiempo se muestran en la Figura 33.

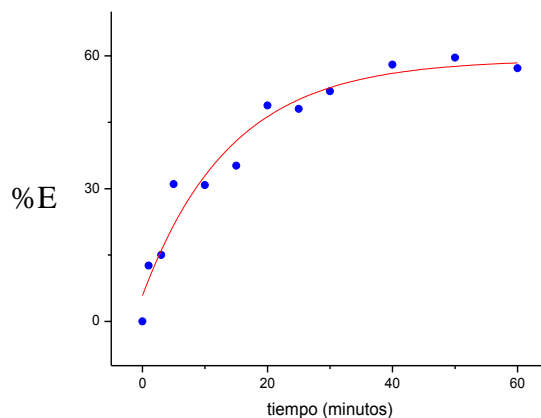


Figura 33. Curva cinética de extracción de La^{+3} mediante NPM_s-Cy 272.

En la Figura 33 se puede apreciar que al aumentar el tiempo de adsorción se incrementa el porcentaje de extracción hasta alcanzar un valor máximo, correspondiente a la saturación de las nanopartículas a partir de los 40 minutos de contacto,

aproximadamente, posterior a este tiempo el %E se mantiene constante. A partir de la Figura 33 es posible calcular un valor carga máxima q_e de 12,6 mg/g.

Con los resultados obtenidos se procedió a aplicar modelos cinéticos de extracción de con el fin de obtener parámetros tales como la constante cinética y la capacidad de carga de las nanopartículas en el equilibrio. En sistemas complejos, como la adsorción de especies sobre superficies sólidas, los modelos utilizados incluyen el prefijo *pseudo* para dar indicar que no son modelos cinéticos elementales, si no complejos⁸⁶.

Los modelos describen la desaparición de los sitios disponibles para la extracción con el paso del tiempo. Aquellos de pseudo primer orden explican esta desaparición de manera logarítmica y los de pseudo segundo orden de manera cuadrática.

En la ecuación (5) se presenta el modelo de pseudo primer orden de Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (5)$$

Cuya integración matemática entre los límites $t= 0$ a $t= t$ y $q_t= 0$ y $q_t= q_t$, se obtiene la expresión (6).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad (6)$$

La cual, finalmente, puede ser reordenada en una forma logarítmica obteniéndose la ecuación (7).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{kt}{2,303} \quad (7)$$

Donde q_e es la capacidad de carga de las nanopartículas en el equilibrio (mg/g), q_t es la capacidad de carga en el tiempo t (mg/g), k es la constante cinética de extracción (min^{-1}) y t es el tiempo de extracción (min).

La aplicación del modelo de pseudo primer orden a los datos obtenidos en la extracción de La^{+3} mediante las NPM_s-Cy 272 se presentan en la Figura 34.

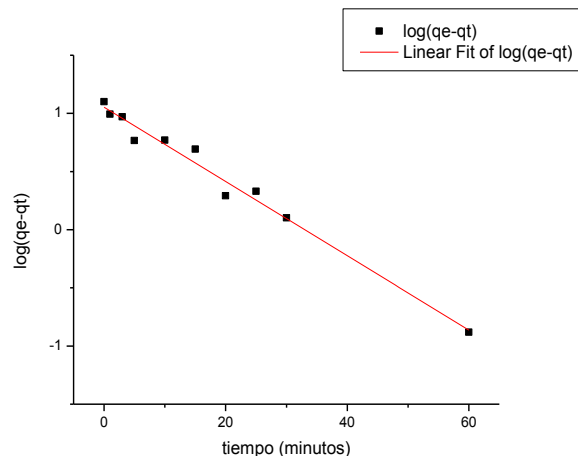


Figura 34. Datos experimentales expresados como una cinética de extracción de La^{+3} de pseudo primer orden.

La tendencia observada de la variable $(q_e - q_t)$ en función del tiempo presenta una disminución en línea recta, tal como se muestra en la Figura 34. A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden, se obtienen los parámetros cinéticos resumidos en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros cinéticos de extracción determinados del modelo de pseudo primer orden

R^2	q_e (mg _{Ln} /g _{NP})	k (min ⁻¹)
0,98017	11,3	0,0735

Se obtuvo una pequeña diferencia entre el valor de q_e experimental con el arrojado por el modelo que puede ser atribuida al error experimental, sin embargo, se considera que el modelo se ajusta en forma adecuada al proceso de extracción-adsorción del ion lantano con nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272.

Otro modelo cinético que podría dar cuenta del proceso de extracción-adsorción es el modelo de pseudo segundo orden dado por la ecuación (8).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Cuya integración matemática entre los límites $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ y $q_t=q_t$ se obtiene la expresión (9).

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (9)$$

La cual, finalmente, puede ser reordenada adecuadamente obteniéndose la ecuación (10).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (10)$$

La aplicación del modelo cinético de pseudo segundo orden a los datos experimentales se presenta en la Figura 35.

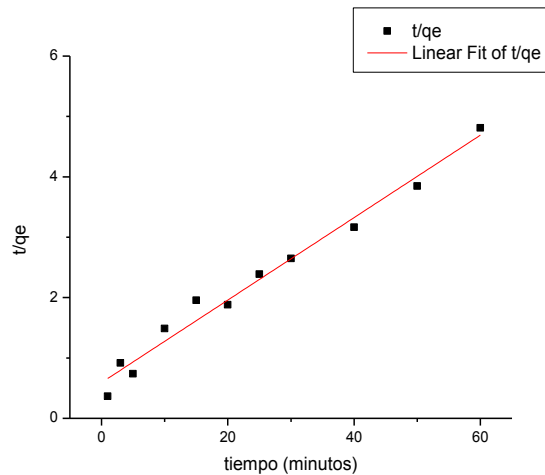


Figura 35. Datos experimentales expresados como una cinética de extracción de La^{+3} de pseudo segundo orden.

La tendencia observada de la variable (t/q_e) en función del tiempo presenta un aumento en línea recta, tal como se muestra en la Figura 35. A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden se obtienen los parámetros cinéticos resumidos en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros cinéticos de extracción determinados del modelo de pseudo segundo orden.

R^2	q_e (mgLn/gNP)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
0,9772	14,6	$7,9 \times 10^{-3}$

Se obtuvo una pequeña diferencia entre el valor de q_e experimental con el arrojado por el modelo que puede ser atribuida al error experimental, sin embargo, se considera que el modelo se ajusta en forma adecuada al proceso de extracción-adsorción del ion lantano con nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272.

La aplicación de ambos modelos cinéticos, de primer y segundo pseudo orden, ajustan de forma adecuada el comportamiento de los datos experimentales indicando la complejidad del proceso de adsorción y que no puede definirse claramente un único mecanismo de reacción. En este caso la adsorción procede entre un ion lantano y uno o más sitios de la nanopartícula ocupados por moléculas de extractante.

En términos globales del estudio de síntesis y extracción mediante nanopartículas funcionalizadas, se observa que los valores de tamaño entregados por las técnicas DLS y SEM/TEM son consistentes entre sí, demostrando que las nanopartículas son susceptibles de aglomerarse y que a medida que se recubren se encuentran más dispersas. El tamaño de unos pocos nanómetros que fue obtenido garantiza una máxima área de adsorción-extracción en un menor volumen de nanopartículas.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos en las curvas TGA y los experimentos de extracción se pudo determinar una relación aproximada entre los moles de extractante y los moles de metal extraído, tal como se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Relación entre los moles de extractantes presentes en las nanopartículas funcionalizadas y los moles extraídos de metal.

Extractante/Metal	La⁺³	Ce⁺³	Pr⁺³	Nd⁺³
CYANEX 272	2,8	3,3	3,6	3,1
D2EHPA	16,5	16,5	7,5	9,9
CYANEX 301	2,7	7	2,7	2,7

Estos resultados expresados en la Tabla 9 indican que en los casos de los extractantes CYANEX 272 y CYANEX 301 la relación es cercana a 3, valor que permitiría suponer que el proceso de extracción-adsorción procede con una estequiometría similar a la del proceso de extracción por solventes convencional, tal como se describe mediante la ecuación (4).

Todos los resultados obtenidos mediante este estudio permiten dar cumplimiento al principal objetivo planteado, referido a la factibilidad de la obtención de nanopartículas funcionalizadas con los extractantes propuestos y su efectividad de extracción-adsorción. Este hecho confirma la posibilidad de que la adsorción de iones lantánidos mediante nanopartículas magnéticas pueda plantearse como una alternativa viable a la extracción por solventes convencional.

5. CONCLUSIONES

a) Con respecto a la síntesis de nanopartículas funcionalizadas:

- Se determinó el pH 9 de precipitación como valor óptimo para la obtención de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas (NPM) con tamaños cercanos a los 30 nm.
- Se obtuvieron nanopartículas estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272, CYANEX 301 y D2EHPA del orden de los 10 nm.
- La presencia del ácido oleico y los extractantes organofosforados en la superficie de las nanopartículas se pudo corroborar por las técnicas de caracterización TGA, FTIR-ATR, Magnetismo y SEM/TEM.
- Los resultados del estudio de magnetismo indican que a pesar de que las nanopartículas de magnetita, sin recubrir o recubiertas, se encontraban aglomeradas, permanecen como partículas superparamagnéticas de un solo dominio, lo que permite afirmar que no pierden su condición de partículas individuales.
- Se obtuvieron nanopartículas funcionalizadas que presentaron un adecuado comportamiento de dispersión, requisito indispensable para los experimentos de adsorción-extracción.

b) Con respecto a la extracción:

- Se logró realizar la extracción de los iones lantánidos en solución acuosa mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes organofosforados, alcanzando %E cercanos al 60% en el mejor de los casos.
- Se obtuvo un valor máximo de capacidad de carga (q) igual a 14,4 mg/g en la extracción de La^{+3} mediante nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272. Este valor es comparable con los entregados en la literatura para otros materiales adsorbentes.

- Los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden se ajustan de manera adecuada al comportamiento del proceso de extracción de La^{+3} mediante nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272.
- Mediante este estudio se demostró la factibilidad de la obtención de nanopartículas funcionalizadas con los extractantes propuestos y su efectividad de extracción-adsorción, presentándose como una alternativa viable a la extracción por solvente convencional.

6. Bibliografía

- ¹ HIDALGO M^a del Mar, Los elementos críticos del sector energético: una cuestión de geopolítica, Instituto Español de Estudios Estratégico, (2012).
- 2 Xiaoqin Z., Qudong W., Yizhen L., Yanping Z., Wenjiang D. y Yunhu Z., *Journal of Materials Processing Technology*, 112(1): 17-23, (2001).
- 3 Gao L., Chen R. y Han E. H., *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (1-2): 379-384, (2009).
- 4 Zhang W.Y., Stoica M., Eckert J., Yu P. y Jiang J.Z., *Intermetallics*, 16 (3): 341-344, (2008).
- 5 Saito T., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (13): 1893-1897, (2008).
- 6 Jiang Y., Shibayama A., Liu K. y Fujita T., *Hydrometallurgy*, 76 (1-2): 1-9, (2005).
- 7 Fujimoto H., Shimada H. y Yoshizawa S., *Physica C: Superconductivity*, 463-465: 374-378, (2007).
- 8 Wang H. y Akid R., *Corrosion Science*, 50 (4): 1142-1148, (2008).
- 9 Service R. F., *Science*, 327: 1596-1597, (2010).
- 10 Xiaoyue Du, T.E. Graedel, *Science of the total environment*, 461-462: 781-784, (2013).
- 11 Mauro de la Hoz, Instituto de Bio y Geociencias del NOA, UNSa - CONICET e Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 2(39-47), (1869).
- 12 REE Handbook: [en línea], <http://www.reehandbook.com/definition.html> [consulta: 25 Febrero 2014].
- 13 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).
- 14 Minerals Yearbook, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, RARE EARTHS [ADVANCE RELEASE], (2011).
- 15 Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology, Gordon B. Haxel, James B. Hedrick, and Greta J. Orris, (2002).
- 16 Johnson, G.W., Sineros, T.E., *Proceedings of the 15th Rare Earth Research Conference*, NY, 3: 525-529, (1981).

-
- 17 Zan, Zhang Bao, Lu Kc Yi, King Kuc Chu, Wang Wen Cheng, *Hydrometallurgy*, 9(2):205-210, (1982).
- 18 Gonzalo Sirvent Zaragoza, EL MERCADO DE “TIERRAS RARAS”: UN MERCADO ESTRATÉGICO, 1-15, (2012).
- 19 <http://investorintel.com/rare-earth-intel/chinas-rare-earth-market-rebound/>[consulta: 25 febrero 2014].
- 20 <http://www.mining.com/chinas-rare-earth-profits-fall-98385> [consulta: 25 febrero 2014].
- 21 <http://www.theguardian.com/sustainable-business/global-mining-rare-earth-elements-transparency> [consulta: 25 febrero 2014].
- 22 <http://www.usmagneticmaterials.com/articles-and-pp>[consulta: 03 de Noviembre 2014]
- 23 Valderrama L., Pavez O. y Peres A., Megadirectorio de la Minería y Empresas de Servicios, 38-43, (2002).
- 24 Hirato T., Kajiyama H., Majima H., Awakura Y, *Metall. Mater. Trans. B*,26 (1):1175-1181, (1995).
- 25 A Yörükoğlu, İ Girgin, *Hydrometallurgy*, 63 (1): 85-91, (2002).
- 26 Vasudevan S., Sozhan G., Mohan S., Pushpavanam S., *Hydrometallurgy*, 76 (1-2): 115-121, (2005).
- 27 Fritz J.S., Richard G.G., *Analytical Chemistry*, 36(6):1095-1097, (1964).
- 28 F. Henry Firsching, Javad Mohammadzadel, *Journal of Chemical an Engineering*, 31 (1):42-44, (1986).
- 29 Chun-fa L., Yun-fen J., Yong L., Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20 (8): 1511-1516, (2010).
- 30 Tian M., Song N., Wang D., Quan X., Jia Q., Lia W., Lin L., *Hydrometallurgy*, 111-112,(2012).
- 31 Bochinski J., Smutz M., F.H. Spedding, *Ind. Eng. Chem.*, 50 (2): 157–160, (1958).
- 32 Fang W., Sheng-ming X., Lin-yan L., Song-zhe C., Gang X. y Jing-ming X., Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19: 468-473, (2009).
- 33 Ahmed A., Abdeltawa, Susumi Nii, Fumio Kawaizumi, Katsuroku Takahashi, *Separation and Purification Technology.*, 26(2-3):265-272, (2001).

-
- 34 Nianxin Fu, Mikiya Tanaka, *Materials Transactions*, 47(1):136-142, (2006).
- 35 S. Adhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi K., B. amachandra Eddy , *Separation an Purification Technology*,75(3):295-302, (2010)
- 36 Ying Xiong, Dongbei Wu, Deqian Li, *Hidrometalurgy*, 82(3-4):184-189, (2006).
- 37 Douglas S. Flett, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10):2626-2438, (2005).
- 38 Xianglan Wang, Wei Li, Shulan Meng, Deqian Li, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,81(59):761-766, (2006).
- 39 Kondo K., Xi L. y Matsumoto M., *Hydrometallurgy*, 44 (3): 321-330, (1997).
- 40 Sen, T. K., & Gomez, D., 267(2-3), 286–294, (2010).
- 41 WAN Ngah, W. S., Teong, L. C., & Hanafiah, M. a. K. M, *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446–1456, (2010).
- 42 Karnib, M., Kabbani, A.,Holail, H., & Olama, Z. ,*Energy Procedia* , 50, 113–120. (2014).
- 43 Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., & Bagheri, H., *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 836–44, (2010).
- 44 Northcott, K., Oshima, S., Perera, J., Komatsu, Y., & Stevens, G., *Advanced Powder Technology*, 18(6), 751–762, (2007).
- 45Kumar,K.Y.,Muralidhara,H.B.,Nayaka,Y.A.,Balasubramanyam,J.,& Hanumanthappa, H., *Powder Technology*, 246, 125–136, (2013).
- 46 Mahdavian A.R., Mirrahimi M.A.-S., *Chemical Engineering Journal*, 159, 264–271, (2010).
- 47 The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis and Applications, Rao C. N. R., Muller A., Cheetham A. K., Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
- 48 Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Somorjai G. A., Li Y., Wiley-VCH, Weinheim, (2010).
- 49 Wilcoxon J. P., Abrams B. L., *Chemical Society Reviews*, 35, 1162–1194, (2006).
- 50 MacKenzie J. D., Bescher E. P., *Accounts of Chemical Research*, 40, 810–818, (2007).
- 51 Kwon S. G., T. Hyeon, *Accounts of Chemical Research*, 41, 1696–1709, (2008).
- 52 Thomas J. M., Raja R., *Topics in Catalysis*, 40, 3–17, (2006).
- 53 Y.C. Chang, D.H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* , 283, 446–451, (2005).

-
- 54 J. Yang, S.B. Park, H.G. Yoon, Y.M. Huh, S. Haam, Int. *J. Pharm.*, 324,185–190, (2006).
- 55 Y.B. Zhao, Z.M. Qiu, J.Y. Huang, Chin. *J. Chem. Eng.*, 16,451–455, (2008).
- 56 Y. Hirota, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, *Phys. C*,469 ,1853–1856,(2009).
- 57 L.X. Tiefenauer, A. Tschirky, G. Kuhne, R.Y. Andres, *Magn. Reson. Imaging*, 14 ,391–402, (1996).
- 58 A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.*, 100 ,1–11,(2005).
- 59 Jha D., Shameem M., Patel A., Kostka A., Schneider P., Erbe A., *Materials Letters*, 95, 186–189,(2013).
- 60 Fleet E. M., *Acta Cryst.*, B37, 917-920, (1981).
- 61 Cao X., Zhang B., Zhao F., Lingyun FengL., *Journal of Nanomaterials*, 2-6,(2012).
- 62 Burks T., Uheida A., Saleemi M., Eita M., Toprak M. S., Muhammed M., *Separation Science and Technology*, 48, 1243, (2013).
- 63 Baohui Z., Nan M., Dongbei, W., Yanhong S., Wenjun, L. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 , 11698,(2011).
- 64 Aliakbari M., Saberyan K., Noaparast M., Abdollahi H., Akcil A., *Hydrometallurgy*, 146, 72–75, (2014).
- 65 Zhang, L., He, R., & Gu, H.-C., *Applied Surface Science*, 253(5), 2611–2617, (2006).
- 66 D. Forge, A. Roch, S. Lauren, H. Tellez, Y. Gossuin, F. Renaux, L.V. Elst, R.N. Muller, *Journal of Physical Chemistry C* ,112 (2008).
- 67 Jolivet, J.-P., Chanéac, C., & Tronc, E, Iron oxide chemistry, From molecular clusters to extended solid networks, Chemical communications (Cambridge, England), (5), 481–7.
- 68 Maity, D., & Agrawal, D. C.,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(1), 46–55, (2007).
- 69 Durdureanu-angheluta, A., Tailored and Functionalized Magnetite Particles for Biomedical and Industrial Applications,(2010).
- 70 Zhang, L., He, R., & Gu, H.-C.,*Applied Surface Science*, 253(5), 2611–2617, (2006).

-
- 71 Ino, P., Nanodelcev, M., & Drmota, A., *Materials and technology*, 42(2), 79–83,(2008).
- 72 Physicochemical Principles of Pharmacy, Florence,Atwood,(2006).
- 73 Zhu, B., Ma, N., Wu, D., Sun, Y., & Li, W., *Industrial & Engineering Chemistry Research*,11698–11705,(2011).
- 74 Wu, W., He, Q., & Jiang, C., *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397–415,(2008).
- 75 Schwertmann, U., & Cornell, R. M., Iron Oxides in Laboratory, Soil Science (156) p. 369, (1993).
- 76 Zhang, L., He, R., & Gu, H., *Applied surface science*, 253, 2611–2617,(2006).
- 77 Roonasi, P., Adsorption and Surface Reaction Properties of Synthesized Magnetite Nano-Particles, Licenciata thesis,Department of chemical engineering and Geosciencies,Lulea University of Technology, (2007),116 h.
- 78 Burks, T., Uheida, a., Saleemi, M., Eita, M., Toprak, M. S., & Muhammed, M., *Separation Science and Technology*, 48(8), 1243–1251,(2013).
- 79 Pablo, J.Muñoz, Separación de lantano (III), cerio (III), praseodimio (III) y neodimio (III) mediante extracción por solventes utilizando extractantes organofosforados, Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile,(2013),76 h.
- 80 Kondo K., Xi L. y Matsumoto M., *Hydrometallurgy*, 44 (3): 321-330, (1997).
- 81 Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V., Zhang, Y., & Muhammed, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(2), 402–8, (2006).
- 82 Babel, S.; Kurniawan, T.A., *Chemosphere*, 54 (7): 951, (2004).
- 83 Hu, J.; Irene, M.C.; Chen, G., *Separation science and technology*,39 (18): 4528, (2005).
- 84 Yuan, P.; Fan, M.; Yang, D.; He, H.; Liu, D.; Yuan, A.; Zhu, J.X.; Chen, T.H.,*J. Haz. Mater.*, 166 (2–3): 821, (2009).
- 85 Adeli, M., Yamini, Y., & Faraji, M.,*Arabian Journal of Chemistry*, (2012).
- 86 Yuh-Shan Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681–689 (2006).