



UNIVERSIDAD DE CHILE
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Ciencia de los Alimentos y
Tecnología Química
Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUIMICO

DANIEL ISAIAS NAVARRO JARA

“Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860 y estudio de su aplicación como materiales adsorbentes de iones lantánidos livianos y cobre”.

DIRECTORES DE MEMORIA:
Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química
Prof. CLAUDIA YAÑEZ
Doctor en Química

PROFESOR PATROCINANTE:
Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química

2015

AGRADECEMOS A:

**-Proyecto PTID 2014-2015 de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la
Universidad de Chile, por el apoyo económico brindado a este estudio.**

- CYTEC Chile por el extractante CYANEX 272 suministrado

AGRADECIMIENTOS

Al concluir esta importante etapa en mi vida quiero expresar en estas pocas líneas mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, directa o indirectamente, a lo largo de estos años han contribuido en mi formación tanto académica como humana.

En primer lugar agradezco a mis padres, Inés y Octavio por ser mi gran soporte, mi núcleo, mi gran apoyo desde siempre y a quienes espero retribuir de alguna forma su amor en esta vida, a mis hermanos, Marcelo con quien compartimos nuestra pasión por el fútbol, en especial el amor incondicional por el club Universidad de Chile al que seguiré alentando desde cualquiera sea el sitio donde me encuentre, a Rodrigo de quien he aprendido muchas cosas a lo largo de mi vida, a Ingrid quien me ha regalado la gran alegría de ser tío en una edad que he podido disfrutar muchas más a mis sobrinas María Fernanda y Francisca, a Leandro y Nicolás (mi primo, a quien considero un hermano más) con los cuales me hemos criado, crecido y compartido muchas alegrías y también penas. A mis sobrinos Diego, Gabriel, Paula y Yennifer, mi tía Rosa y mi tío Gelo quienes siempre ha sido un gran apoyo para mí y a todos los que son parte de mi familia.

Especialmente agradezco al profesor Carlos Basualto, mi director de memoria, por el cual tengo una profunda admiración y respeto, tanto por su sapiencia como por su calidad humana. Sus enseñanzas en esta última etapa de mi vida las llevare conmigo siempre. Además resalto la confianza y la hospitalidad entregada por los profesores del laboratorio de Operaciones Unitarias Don Jaime Sapag y Fernando Valenzuela en distintas actividades docentes y también en el compartir diario durante todo este último tiempo. A mis compañeros y amigos del Laboratorio, Lorena quien me ha ayudado desde que llegué y por la cual siento gran cariño y admiración, mi amigo José con quien nos conocemos desde el primer día de universidad y con quien he compartido innumerables carretes y jornadas de estudio, no tengo dudas de que será un brillante doctor en química, a Mireya, Viviana, Leo, Kamila, Coyhaique y Pablo, por su simpatía y por hacer del laboratorio un ambiente muy grato de trabajo. Mención especial para Feña quien ha sido un aporte invaluable en esta

tesis del cual destaco su enorme voluntad y prolijidad en el trabajo que realiza a diario, sin su presencia el laboratorio no sería lo mismo.

A los integrantes del centro de estudiantes, en el cual estuve dos períodos y donde aprendí muchas cosas, Chi, Briso, David y Jenny, con quienes recuperamos el día del químico y siempre trabajamos con mucha dedicación.

A mis amigos de toda la vida, Cristian, Nacho, César, Carlitos y Nity por haber crecido y compartido juntos muchos momentos que seguirán aumentando. También a dos grandes amigos de mi colegio, Nicolás, Paola y Pablo con quienes seguimos y seguiremos juntándonos, por muchos tiempo más.

Por ultimo agradezco a mis amigos de la Universidad, Mario, Lucas y Pablo por tantos momentos gratos vividos, partidos, carretes, etc. Además de Karla, Fran, Miguel y Tomas con quienes hemos conformado un gran grupo, que espero perdure mucho en el tiempo. También a mi amiga Valeria con quien llevo una gran relación de amistad forjada desde que éramos mechones, por su cariño y apoyo en todo, a Pablosky, Seba y Flaca. No puedo dejar de lado a Gonzalo y Mona con quienes pasamos largas jornadas de estudio, además del convivir a diario, quiero que tengan presente que les tengo un gran cariño. Finalmente a Raúl, Carla, Alicia, Carucha, Cariaga, Karla G, Manu, Jota pe, Mala, Joss, Nicole, Romi, Kity, Paula, Fabián y al que se me quede en el olvido, gracias por ser parte de este período que culmina de muy buena forma y espero que sigan siendo parte de mi vida.

*"El mundo está en las manos de aquellos que
tienen el coraje de soñar y correr el
riesgo de vivir sus sueños"*

...Paulo Coelho

*"Hay Hombres que luchan un día y son buenos.
Hay otros que luchan un año y son mejores.
Hay quienes luchan muchos años, y son muy
buenos. Pero hay quienes luchan toda la
vida, esos son los imprescindibles"*

...Bertolt Brecht

ÍNDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	11
2.1 Hipótesis.....	11
2.2 Objetivos	11
2.2.1 Objetivos Específicos.....	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1 Reactivos y equipos.....	12
3.1.1 Reactivos orgánicos.....	12
3.1.2 Reactivos inorgánicos.....	14
3.1.3 Equipos y materiales	15
3.2 Procedimiento.....	16
3.2.1 Síntesis de Magnetita recubierta con oleato	17
3.2.2 Funcionalización de NPM oleato-recubiertas	18
3.3 Caracterización de NPM funcionalizadas con extractantes CYANEX 272 y LIX 860.....	18
3.3.1 Curvas de Magnetismo.....	18
3.3.2 Espectroscopía FTIR.....	19
3.3.3 Microscopía electrónica SEM Y TEM	19
3.3.4 Análisis de estabilidad térmica (TGA).....	19
3.3.5 Mediciones de potencial de carga superficial	19
3.4 Cuantificación de iones metálicos en solución acuosa	20
3.4.1 Determinación de iones lantánidos	20
3.4.2 Determinación de ión Cobre	20
3.5 Experimentos de adsorción de iones metálicos con las NPM funcionalizadas.....	21
3.5.1 Cinética de adsorción de NPM funcionalizadas	21
3.5.2 Equilibrio de adsorción de NPM funcionalizadas.....	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1 Magnetita recubierta con oleato	22

4.2	Funcionalización de nanopartículas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860	23
4.2.1	Funcionalización con CYANEX 272	23
4.2.1.1	Estudio de solventes como medio de dispersión.....	24
4.2.1.2	Identificación de CYANEX 272 mediante titulación potenciométrica.....	25
4.2.2	Funcionalización con LIX 860.....	26
4.3	Estabilidad de NPM funcionalizadas	28
4.3.1	Potencial de carga superficial para NPM-CYANEX 272	28
4.3.2	Potencial de carga superficial para NPM-LIX 860	30
4.4	Caracterización de las NPM funcionalizadas con los extractantes	31
4.4.1	Microscopía electrónica SEM y TEM	31
4.4.2	Análisis Termogravimétrico.....	33
4.4.3	Análisis FTIR.....	35
4.4.4	Curvas de magnetismo	37
4.5	Adsorción de iones metálicos con las NPM funcionalizadas.....	39
4.5.1	Cinética de adsorción de iones lantánidos.....	39
4.5.1.1	Aplicación de Modelos Cinéticos de Extracción.....	41
4.5.2	Equilibrio de adsorción de iones lantánidos.	44
4.5.2.1	Aplicación de modelos de equilibrio	45
4.5.3	Cinética de adsorción de cobre	48
4.5.3.1	Aplicación de modelos cinéticos	49
4.5.4	Equilibrio de adsorción de cobre.....	51
4.5.4.1	Aplicación de modelos de equilibrio	52
5.	CONCLUSIONES	54
6.	BIBLIOGRAFÍA	56

RESUMEN

En esta memoria de título se estudió la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 Y LIX 860 con el objeto de estudiar su comportamiento como material adsorbente de iones lantánidos livianos y cobre, respectivamente.

En primera instancia se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita, mediante el método de co-precipitación, y su posterior recubrimiento con ácido oleico. Luego se llevó a cabo el proceso de funcionalización, que consistió en contactar las nanopartículas oleato-recubiertas, previamente dispersas en un solvente, con el extractante saponificado, bajo una alta agitación, permitiendo la interacción de las cadenas hidrocarbonadas entre el oleato y el extractante utilizado. Todo este proceso se realizó en condiciones experimentales que permiten la evaporación de la fase dispersante, la cual se reemplaza posteriormente por una fase acuosa. La elección de la fase dispersante resultó del estudio de 5 solventes, que fueron probados en este proceso, considerando sus constantes dieléctricas, punto de ebullición y solubilidad en agua, observando rendimiento de síntesis y comportamiento de dispersión en fase acuosa. Los resultados indicaron que el solvente más adecuado era el metanol.

La dispersión del producto obtenido en la fase acuosa es un aspecto muy relevante ya que se busca una nanopartícula que sea capaz de mantenerse estabilizada en fase acuosa, para que posteriormente pueda actuar como material adsorbente de iones lantánidos y cobre. Por este motivo, se realizó un estudio de la estabilidad mediante la determinación del potencial zeta de las nanopartículas funcionalizadas con CYANEX 272 y con LIX 860, a distintos valores pH y concentraciones de NaNO_3 . Los resultados indicaron que utilizando una fase acuosa de concentración 0,01 M de NaNO_3 a pH 4 se logra una buena estabilidad y dispersión de ambas NPM funcionalizadas.

Una vez generados los dos tipos de nanopartículas funcionalizadas, una con el extractante CYANEX 272 y otra con el LIX 860, se procedió a su caracterización mediante las técnicas de IR, TGA, SEM, TEM, VSM y titulación potenciométrica. Los resultados indicaron una morfología de tendencia esférica de 10 a 12 nm de diámetro, aproximadamente, mientras

que el porcentaje en masa de recubrimiento orgánico sobre las nanopartículas fue cercano al 20%. Además, se confirmó la presencia de los enlaces químicos propios del oleato quimiadsorbido y de los extractantes CYANEX 272 y LIX 860 adheridos a la superficie de las nanopartículas, indicando el recubrimiento efectivo de ellas. Mediante la obtención de las curvas de histéresis y de los valores de saturación magnética de las nanopartículas funcionalizadas, se comprobó el carácter superparamagnético y su respuesta adecuada a un campo magnético ejercido por un imán externo.

Finalmente, se realizaron diferentes pruebas experimentales de adsorción de los elementos La, Ce, Pr, Nd y Sm con las NPM-CYANEX 272 y de cobre con las NPM-LIX 860. El estudio consideró la realización de pruebas cinéticas con el objeto de determinar a qué tipo de orden de reacción siguen, de *pseudo* primer orden (Lagergren) o de *pseudo* segundo orden. Además, se consideró un estudio de equilibrio de adsorción aplicando los modelos teóricos de equilibrio de Langmuir y Freundlich. Los resultados indicaron que en ambos casos el modelo de *pseudo* segundo orden es el que mejor representa el comportamiento cinético de adsorción. En cuanto a los equilibrios de adsorción, se determinó que los elementos cerio y lantano son interpretados de manera más apropiada por la isoterma de adsorción de Langmuir, mientras que para neodimio y praseodimio, lo más apropiado es Freundlich. En el caso de la adsorción de cobre no se logró identificar, de manera clara, el tipo de adsorción llevado a cabo en las NPM-LIX 860.

Las capacidades de carga máxima logradas fueron de $4 \text{ mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ en el caso de la adsorción de elementos lantánidos con NPM-CYANEX 272 y de $6 \text{ mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ en el de la adsorción de cobre con NPM-LIX 860.

Los resultados obtenidos mediante este estudio permitieron dar cumplimiento al principal objetivo planteado en esta memoria de título, referido a la síntesis de nanopartículas funcionalizadas y su uso como material adsorbente de iones lantánidos livianos y cobre.

SUMMARY:

“Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with CYANEX 272 and LIX 860 and studying their application as adsorbent materials for light lanthanide ions and copper”

In this work, the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with CYANEX 272 and LIX 860 were studied in order to understand their behavior as sorbent material of light lanthanide ions and copper, respectively.

At first, the synthesis of magnetite nanoparticles by co-precipitation method and subsequent coating with oleic acid was performed. Then the functionalization process was carried out, which consist in contacting the previously coated nanoparticles dispersed in a solvent with the saponified extractant, under fast agitation, allowing interaction of the hydrocarbon chains between oleate and the respective extractant. All this process was done in experimental conditions allowing the evaporation of the dispersing phase, which is then replaced by an aqueous phase. Considering their dielectric constants, boiling point and solubility in water, five solvents were tested as dispersing phase, being observed the yield of synthesis and its dispersion behavior in aqueous phase. The results indicated that the most suitable solvent was methanol.

Dispersion of the obtained product in aqueous phase is a very important aspect, because is needed a nanoparticle that be able to keep stabilized in aqueous phase, by this way the can act as sorbent for lanthanide ions and copper. For this reason, a study of stability was conducted by determining the zeta potential of functionalized nanoparticles with CYANEX 272 and LIX 860 at different pH values and concentrations of NaNO_3 . The results indicated that using an aqueous phase of 0.01 M NaNO_3 at pH 4 a good stability and dispersion for both functionalized NMP are achieved.

Once both types of functionalized nanoparticles are generated, one with the extractant CYANEX 272 and the other one with LIX 860, their characterization by the techniques IR, TGA, SEM, TEM, VSM and potentiometric titration were conducted. The results indicated a spherical morphology with a 10 to 12 nm in diameter, while the weight percentage of organic coating on the nanoparticles was close to 20%. Moreover, the presence of chemical bonds on chemisorbed oleate and CYANEX 272 and LIX 860 extractants attached to the

surface of the nanoparticles is confirmed, indicating their effective coating. By obtaining hysteresis curves and magnetic saturation values of the functionalized nanoparticles, the superparamagnetic character and a suitable response to a magnetic field exerted by an external magnet was verified.

Finally, several adsorption tests of the elements La, Ce, Pr, Nd and Sm with NPM-CYANEX 272 and copper with NPM-LIX 860 were made. The study considered performing of kinetic tests in order to determine what kind of reaction order model is followed, *pseudo* first order (Lagergren) or *pseudo* second order. It was also considered a study of adsorption equilibrium using the theoretical models of Langmuir and Freundlich. The results indicate that in both cases the pseudo-second order model represents in best way the adsorption kinetic behavior. Regarding the adsorption equilibrium, it was determined that for cerium and lanthanum elements, a Langmuir adsorption isotherm fitted better the experimental results, whereas for neodymium and praseodymium, was the Freundlich model. In the case of copper adsorption, a clear type of adsorption carried out with NPM-LIX 860 was not identified.

The achieved maximum load capacities were $4 \text{ mg}_{\text{Ln}^{3+}}/\text{g}_{\text{MNP}}$ in the case of adsorption of lanthanide elements with MNP-CYANEX 272 and $6 \text{ mg}_{\text{Cu}^{2+}}/\text{g}_{\text{MNP}}$ of copper ions with MNP-LIX 860.

The obtained results through this study allowed to accomplish the main objective proposed in this work, based on the synthesis of functionalized nanoparticles and their use as sorbent material for light lanthanide ions and copper.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria extractiva minera en nuestro país se enfoca casi exclusivamente a la recuperación del cobre y subproductos como el molibdeno y renio, dejando en sus residuos importantes cantidades de metales valiosos en concentraciones menores, que podrían ser recuperados para su aprovechamiento o para contribuir a descontaminar el medioambiente. Dentro de este grupo se han detectado los denominados “elementos de tierras raras (ETR)”, elementos que se ubican en el grupo IIIB de la tabla periódica. 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 71^{1,2}. Este grupo de lantánidos a su vez suele subdividirse en dos categorías: los lantánidos livianos, *light rare-earth elements (LREE)*, desde el lantano hasta el samario, y los pesados, *heavy rare-earth elements (HREE)*, desde el europio hasta el lutecio³, tal como se muestra en la Figura 1.

The figure shows a periodic table with the lanthanide series (elements 57-71) highlighted in yellow. A red circle is drawn around this series, and a label 'LREE' is placed above it. A label 'HREE' is placed below the lanthanide series, and a label 'REE' is placed to the left of the lanthanide series, encompassing both the LREE and HREE labels. The periodic table includes element symbols, atomic numbers, and names.

1 H Hydrogen (1.00794)																	2 He Helium (4.003)														
3 Li Lithium (6.941)	4 Be Beryllium (9.012182)																	5 B Boron (10.811)	6 C Carbon (12.011)	7 N Nitrogen (14.00644)	8 O Oxygen (15.999)	9 F Fluorine (18.9984032)	10 Ne Neon (20.18)								
11 Na Sodium (22.98976928)	12 Mg Magnesium (24.304)																	13 Al Aluminum (26.9815386)	14 Si Silicon (28.0855)	15 P Phosphorus (30.973762)	16 S Sulfur (32.06)	17 Cl Chlorine (35.453)	18 Ar Argon (39.948)								
19 K Potassium (39.0983)	20 Ca Calcium (40.078)	21 Sc Scandium (44.9559122)	22 Ti Titanium (47.88)	23 V Vanadium (50.9415)	24 Cr Chromium (51.9961)	25 Mn Manganese (54.938045)	26 Fe Iron (55.845)	27 Co Cobalt (58.933200)	28 Ni Nickel (58.6934)	29 Cu Copper (63.546)	30 Zn Zinc (65.39)	31 Ga Gallium (69.723)	32 Ge Germanium (72.61)	33 As Arsenic (74.9216)	34 Se Selenium (78.96)	35 Br Bromine (79.904)	36 Kr Krypton (83.80)														
37 Rb Rubidium (85.4678)	38 Sr Strontium (87.62)	39 Y Yttrium (88.90585)	40 Zr Zirconium (91.224)	41 Nb Niobium (92.90638)	42 Mo Molybdenum (95.94)	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium (101.07)	45 Rh Rhodium (102.90550)	46 Pd Palladium (106.42)	47 Ag Silver (107.8682)	48 Cd Cadmium (112.411)	49 In Indium (114.818)	50 Sn Tin (118.710)	51 Sb Antimony (121.760)	52 Te Tellurium (127.60)	53 I Iodine (126.90447)	54 Xe Xenon (131.29)														
55 Cs Cesium (132.905451)	56 Ba Barium (137.327)	57 La Lanthanum (138.90487)	72 Hf Hafnium (178.49)	73 Ta Tantalum (180.9479)	74 W Tungsten (183.84)	75 Re Rhenium (186.207)	76 Os Osmium (190.23)	77 Ir Iridium (192.222)	78 Pt Platinum (195.084)	79 Au Gold (196.96657)	80 Hg Mercury (200.59)	81 Tl Thallium (204.3833)	82 Pb Lead (207.2)	83 Bi Bismuth (208.98039)	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)														
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110	111	112	113	114																		
																		58 Ce Cerium (140.12)	59 Pr Praseodymium (140.90768)	60 Nd Neodymium (144.242)	61 Pm Promethium (144.9126)	62 Sm Samarium (150.36)	63 Eu Europium (151.964)	64 Gd Gadolinium (157.25)	65 Tb Terbium (158.92534)	66 Dy Dysprosium (162.50)	67 Ho Holmium (164.93032)	68 Er Erbium (167.257)	69 Tm Thulium (168.934)	70 Yb Ytterbium (173.054)	71 Lu Lutetium (174.967)
90 Th Thorium (232.0377)	91 Pa Protactinium (231.03688)	92 U Uranium (238.02891)	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)																		

Figura 1. Tabla periódica considerando la división entre lantánidos livianos y pesados

El término “tierras” es una denominación antigua de los óxidos y el término “raras” surgió porque a principios del siglo XX estos elementos eran raramente utilizados, debido a sus propiedades físicas y químicas extremadamente similares que dificultaban la separación a partir de sus minerales⁴. Los principales usos de las tierras raras se relacionan actualmente con tecnologías modernas muy variadas, como, por ejemplo, imanes para computadores, lámparas halógenas, pantallas para televisores de rayos catódicos y LCD, vidrios de lentes ópticos^{5,6,7}, vehículos híbridos, turbinas eólicas, teléfonos celulares, catalizadores en el refinamiento del petróleo y en procesos de polimerización, fabricar aleaciones metálicas, entre otros usos^{8,9,10,11}.

Actualmente, el principal productor de tierras raras es China, concentrando cerca del 95% de la producción mundial. Dado que estos elementos se ocupan en implementos tecnológicos, se estima que su demanda irá en aumento, lo que ha llevado a países industrializados (USA, Alemania y otros) a buscar nuevas fuentes para estos recursos^{12,13,14,15}.

Si bien aún no se ha estimado el potencial de Chile con respecto a estos elementos, mapas geoquímicos elaborados por el Servicio Nacional de Geología y Minería (Sernageomin) han señalado la presencia de “zonas anómalas” con concentraciones relativamente altas. También existe la posibilidad de que los desechos mineros, tales como escorias (sólidos), lodos (pasta) o relaves (acuosos), ubicados principalmente entre la III y IV región, presenten concentraciones relativamente altas de tierras raras, además de cantidades residuales de cobre, molibdeno, renio, y otros de gran valor no explotados como oro y plata^{16,17}.

La mayor dificultad presente en la recuperación de estos metales, es que se encuentran en bajas concentraciones, en el orden de los ppm o incluso de los ppb. Otro gran problema es la presencia de grandes cantidades de sílice y otros materiales coloidales que obstaculizan la aplicación de metodologías existentes, como la extracción por solventes, el intercambio iónico o la precipitación química^{18,19,20,21}.

La extracción por solventes (SX) es básicamente una operación de transferencia de masa con reacción química, en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles, en donde un ion metálico puede distribuirse en cierta proporción entre estas dos fases (acuosa y orgánica). La SX posee grandes ventajas tales como: alta especificidad, capacidad para tratar grandes volúmenes de soluciones y bajo costo energético, entre otras. Últimamente ha tenido un gran avance y se ha consolidado como una tecnología muy eficiente en la separación y concentración de especies metálicas. La alta especificidad de esta metodología radica en la utilización de un extractante disuelto en la fase orgánica, que presenta afinidad química hacia ciertas especies metálicas. Esta técnica de extracción ha sido utilizada ampliamente para la separación y purificación de diversos iones metálicos, incluyendo los lantánidos^{22,23,24,25}.

Los extractantes organofosforados tales como el D2EHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico), el PC-88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) y la serie CYANEX han sido ampliamente utilizados, 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. Otros extractantes de nombres comerciales serie LIX, como aldo y ceto β -hidroxioximas, son usados para extraer cobre, mientras que Alamine 336 y Aliquat 336 para aniones^{20,26,27,28}.

Si bien esta metodología de extracción por solventes es eficiente para soluciones de concentraciones de iones metálicos medias y altas, no lo es para concentraciones bajas. Además, se deben considerar otras pérdidas operacionales tales como: *Entrainment* (arrastre mecánico de fases), *Crud* (borra), formación de terceras fases estables en la interfase (emulsiones) y problemas de volatilidad de solventes, especialmente en días cálidos. El problema de la sílice y aluminosilicatos coloidales contribuye en gran medida a las deficiencias que presenta la técnica.

La extracción mediante adsorción de iones metálicos sobre materiales adsorbentes sintéticos y de origen natural, ha sido ampliamente estudiada. Dentro de los materiales sintéticos mayormente utilizados, destacan el carbón activado, alúmina, silicatos, geles de alúmino-silicato y una amplia gama de óxidos metálicos^{29,30,31,32}. Mientras que la zeolita, bentonita, quitosano, celulosa y otros compuestos provenientes de desechos vegetales, componen la gama de materiales adsorbentes de origen natural^{33,34,35,36}. Si bien estos materiales son abundantes, de bajo costo y actúan eficazmente como adsorbentes de iones, especialmente los de origen natural, la principal desventaja para su uso masivo radica en la baja relación superficie activa/masa de material adsorbente (A/M) y su, prácticamente, nula selectividad. Por lo tanto, desde este punto de vista, estos materiales son poco eficientes. Sin embargo, la reducción de su tamaño a nivel nanoparticulado presenta un incremento muy relevante en la relación A/M, que da cuenta de la proporción del área disponible para la adsorción y la masa de ese material, donde, generalmente, A se expresa en m² y M en g. Según diversos estudios, se ha estimado que las nanopartículas (NPs) entre 1-10 nm de tamaño, poseen una proporción de átomos en la superficie especialmente alta, situación que las harían muy eficientes para la adsorción de especies. El porcentaje de átomos superficiales respecto de los átomos que constituyen la nanopartícula se describe en la Tabla 1^{37,38,39,40,41,42}.

Tabla 1. Porcentaje de átomos superficiales en nanopartículas

N° de átomos constituyentes de la NP	átomos superficiales
13	92%
55	76%
147	63%
309	52%
1415	35%

Los materiales reducidos a la nanoescala pueden mostrar propiedades muy diferentes a las que exhiben en una macro escala, posibilitando aplicaciones únicas, especialmente en biotecnología⁴³.

Si bien el problema en la eficiencia de adsorción podría darse por superado mediante la disminución del tamaño de partícula de un material adsorbente, y su consecuente incremento en el área, esta disminución genera el inconveniente adicional de la separación de las nanopartículas cargadas del sistema, cuando se ha finalizado la operación de adsorción. Para poder separar estas nanopartículas cargadas se necesitaría de procedimientos muy costosos y complejos (ultracentrifugación, decantación asistida, entre otras) que no son del todo eficientes; además, pueden ser caros e incrementar la contaminación de la fase acuosa.

Desde hace algunos años las nanopartículas magnéticas (NPM) han ganado un interés creciente por sus potenciales aplicaciones, especialmente las nanopartículas de óxidos de hierro, entre las que destacan Magnetita (Fe_3O_4), Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Otro aspecto de gran interés en las NPM es la posibilidad de modificar su superficie, para conferirle ciertas propiedades de adsorción preferenciales (funcionalización), para luego separarlas fácilmente mediante la aplicación de un campo magnético externo. Estas NPM funcionalizadas se han utilizado en la separación de células⁴⁴, en imágenes de resonancia magnética⁴⁵, en sistemas de liberación de drogas⁴⁶, en la separación de proteínas⁴⁷ y tratamientos de cáncer mediante hipertermia⁴⁸, entre otros.

La separación química asistida magnéticamente abre un enorme campo en la separación de iones metálicos⁴⁹, radionúclidos y elementos transuránicos⁵⁰ y compuestos orgánicos⁵¹.

Nanopartículas de Magnetita

Aquellos materiales que se magnetizan fuertemente cuando son sometidos a un campo magnético externo (H) y que permanecen así por un tiempo prolongado una vez retirado dicho campo externo, se denominan ferromagnéticos. Se considera que estos materiales están conformados por zonas o áreas definidas denominadas “dominios” magnéticos.

La magnetita es un ejemplo clásico de este tipo de materiales. Sin embargo, cuando es disgregada al tamaño de nanopartículas conformadas por un solo dominio magnético, su comportamiento cambia al tipo superparamagnético. Cuando estas nanopartículas se

enfrentan a un campo magnético externo (H) se magnetizan, pero inmediatamente vuelven a su estado inicial cuando se retira el campo aplicado⁵².

La magnetita es un óxido de hierro mixto, de fórmula $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}]\text{O}_4$ (Fe_3O_4), que se encuentra en la naturaleza en forma de cristales cúbicos de color negro o como un polvo negro rojizo; junto con la hematita es el mineral que posee la mayor cantidad de hierro (72%).

Si bien existen muchos trabajos de funcionalización de nanopartículas para adsorber iones metálicos, la extracción (adsorción) con nanopartículas magnéticas de superficie modificada, con extractantes comerciales de metales, ha sido muy poco explorada^{53,54,55}.

En esta memoria de Título se pretende obtener magnetita nanoparticulada funcionalizada con extractantes CYANEX 272 y LIX 860, apropiados para la extracción (adsorción) eficiente de iones lantánidos livianos y cobre, respectivamente. De tal forma que en estos nanomateriales magnéticos se puedan conjugar de manera óptima, una alta relación área/masa con una etapa de separación sencilla y efectiva del material cargado.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La adsorción de iones metálicos sobre materiales nanoparticulados de magnetita funcionalizada, con moléculas extractantes utilizadas en procesos convencionales de extracción por solventes, producirá un grado de extracción equivalente al que se produciría con los mismos extractantes mediante SX, con la ventaja de que la etapa de separación del material cargado se realiza de forma sencilla y eficiente por la aplicación de un campo magnético externo.

2.2 Objetivos

Objetivo General

Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860 y determinación de su efectividad de adsorción para elementos lantánidos livianos y cobre, respectivamente.

2.2.1 Objetivos Específicos

- Síntesis de nanopartículas de magnetita mediante el método de precipitación y su funcionalización con los extractantes LIX 860 y CYANEX 272.
- Caracterización de las nanopartículas mediante las técnicas SEM, TEM, TGA, FT-IR y VSM, para determinar su tamaño y comprobar que están constituidas por un núcleo y un recubrimiento formado por moléculas orgánicas adheridas mediante adsorción. Demostrar, además, que esas mismas moléculas poseen los átomos característicos y los enlaces químicos propios de los extractantes, así como determinar la capacidad magnética de las nanopartículas con y sin recubrimiento.
- Estudio de la estabilidad de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes LIX 860 y CYANEX 272 en fase líquida, considerando como variables la fuerza iónica y el pH del medio.

- Realización de experimentos de adsorción (extracción) de los iones lantánidos La, Ce, Pr, Nd y Sm y cobre con las respectivas nanopartículas funcionalizadas, aplicando modelos de equilibrio y cinéticos de adsorción que den cuenta de su comportamiento.
- Obtención de la capacidad de carga máxima de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860.

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 2.

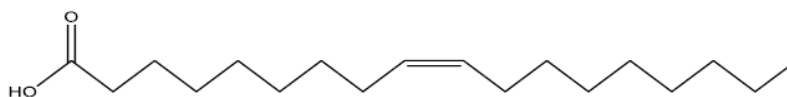


Figura 2. Estructura molecular del ácido oleico

- **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 3.

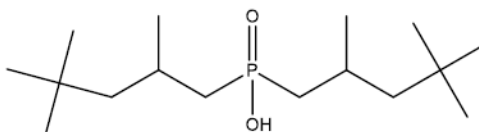


Figura 3. Estructura molecular de la especie activa del extractante CYANEX 272.

- 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) bisbenceno arsónico suministrado por SIGMA-ALDRICH S.A. Es parcialmente soluble en agua y tiene un peso molecular de 776,37 g/mol. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

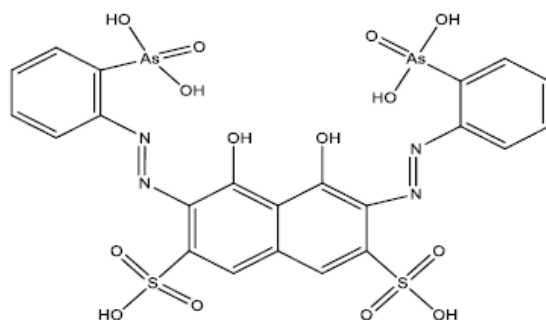


Figura 4. Estructura molecular del Arsenazo III

- LIX 860 N-IC: Líquido transparente de color ámbar de fórmula molecular $C_{16}H_{25}O_2N$. Corresponde a la 5-nonilsalicilaldoxima suministrado por COGNIS CHILE S.A. Posee un peso molecular de 263,38 g/mol, viscosidad de 130 cP a 30°C y su densidad es de 0,965 g/mL a 25°C. Su estructura química se presenta en la Figura 5.

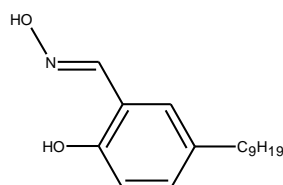


Figura 5. Estructura molecular de la especie activa del extractante LIX 860 N-IC

- 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. Reactivo de grado técnico provisto por SUDELAB S.A.
- Benceno : Es un líquido incoloro que posee una fórmula molecular C_6H_6 y un peso molecular de 78,12 g/mol, una densidad de 0,88 g/mL y un punto de ebullición de 80,2°C. Reactivo provisto por MERCK S.A. de grado p.a. que tiene una pureza del 99,7%.

- Diclorometano: Reactivo de grado p.a. con una pureza del 99,9 %, provisto por WINKLER S.A. que posee una fórmula molecular CH_2Cl_2 y un peso molecular de 84,93 g/mol, una densidad de 1,33 g/mL y un punto de ebullición de 40 °C.
- Acetonitrilo: Líquido incoloro que posee una fórmula molecular CH_3CN , punto de ebullición de 82°C, densidad de 0,78 g/mL y un peso molecular de 41,05 g/mol. Reactivo provisto por MERCK S.A. de grado p.a. que tiene una pureza de 99,8 %.
- Hexano: Líquido incoloro 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. Reactivo de grado técnico provisto por SUDELAB S.A.
- Ácido acético: reactivo provisto por MERCK S.A., con una pureza de 99,99%. Líquido soluble en agua, posee un peso molecular de 60,05 g/mol y una densidad de 1,05 g/mL (20°C). Su fórmula molecular es CH_3COOH .

3.1.2 Reactivos inorgánicos

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK S.A de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 198,83 g/mol.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK S.A de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 162,2 g/mol.
- NaOH MERCK S.A de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.
- NH_4OH MERCK S.A. de calidad p.a. al 25%, de peso molecular 17 g/mol y densidad 0,73 g/mL a 25°C.
- HNO_3 MERCK S.A. 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 S.A de calidad p.a. al 37%, de peso molecular 36,5 g/mol y densidad 1,19 g/mL a 20°C.

- N₂ 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.
- La (NO₃)₃·6H₂O MERCK S.A. de calidad p.a. con un 96% de pureza que presenta un peso molecular de 433,02 g/mol.
- Ce (NO₃)₃·6H₂O MERCK S.A. de calidad p.a. al 98,5% de pureza que presenta un peso molecular de 424,23 g/mol.
- Pr (NO₃)₃·6H₂O SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. al 99,9% de pureza que presenta un peso molecular de 435,02 g/mol.
- Nd₂O₃ MERCK S.A de calidad p.a. al 99% de pureza que presenta un peso molecular de 336,48 g/mol.
- Sm₂O₃ MERCK S.A. de calidad p.a. al 99% de pureza que presenta un peso molecular de 348,72 g/mol.
- CuCl₂·2H₂O MERCK S.A. de calidad p.a. al 99% de pureza que presenta un peso molecular de 170,48 g/mol.
- Estándar CuCl₂ MERCK S.A, 1000 ppm.

3.1.3 Equipos y materiales

- pH-metro OAKLON modelo ION700, provisto de un electrodo de Ag/AgCl y un sensor de temperatura.
- Estándares de calibración de pH Titripac® para pH 4, 7 y 10 provistos por MERCK S.A.
- Balanza analítica Precisa 125A, modelo 300-9251/F.
- Agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW20 con impulsor de hélice de dos aspas recubiertas con PTFE.
- Sistema de burbujeo de nitrógeno gaseoso formado por una jeringa unida al balón contenedor del gas a través de una manguera de silicona marca Masterflex.
- Placa calefactora de marca Bibby Sterilin, con rango de temperatura hasta 400°C.
- Imán de neodimio circular de 13x5mm, de campo magnético de 3200 gauss.
- Agitador magnético de marca LABTECH.

- Baño ultrasonido de marca Power Sonic 405, con regulador de temperatura y potencia.
- Espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6175 de multiceldas, con un rango espectral de 190-1100 nm.
- Cubetas desechables de poliestireno de marca RatioLab.
- Espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER modelo pinnacle 900 AA.
- Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments.
- Magnetómetro de muestra vibrante con rango de campo de 5 Tesla.
- Analizador termogravimétrico NETZSCH, el cual está provisto con un termoanalizador TG209 F1 Iris.
- Microscopio electrónico de barrido superficial y de transmisión, modelo SEM FEI INSPECTOR F50.
- Espectrómetro FTIR marca Bruker modelo IFS 28

3.2 Procedimiento

En primer lugar deben obtenerse nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico que sirvan de material base para la funcionalización con ambos tipos de extractantes, CYANEX 272 y LIX 860.

3.2.1 Síntesis de magnetita recubierta con oleato

Se pesan 2,7 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,0 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en una proporción molar de 2:1, respectivamente. Estas dos sales se disuelven en 100 mL de una solución acuosa, previamente degasificada con el objeto de evitar la oxidación del Fe^{+2} , a pH 2. Después se agregan 0,65 mL de ácido oleico en ambiente cerrado con atmósfera de nitrógeno y se lleva a 80°C , manteniendo agitación constante durante todo el proceso. Luego, se adicionan 10 mL de hidróxido de amonio al 25 %, punto en el cual precipita la magnetita con oleato. El sistema utilizado para realizar la síntesis se presenta en la Figura 6.

Posteriormente, mediante un imán externo se colectan las partículas y se realizan dos lavados con porciones de 100 mL de metanol, para eliminar el ácido oleico remanente. Finalmente, las nanopartículas de magnetita oleato-estabilizadas, se dispersan en 100 mL de metanol.

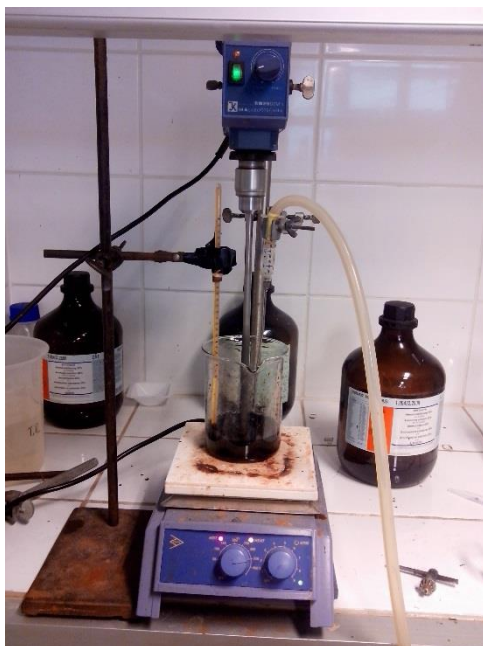


Figura 6. Sistema para realizar síntesis de nanopartículas de magnetita oleato-estabilizadas.

3.2.2 Funcionalización de NPM oleato-recubiertas

Para la funcionalización, propiamente tal, se requiere saponificar previamente los extractantes de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Saponificación de CYANEX 272: Se pesa una cantidad de extractante equivalente a 0,6 mmol de CYANEX 272 y se disuelven en 50 mL de metanol. Esta mezcla se mantiene en agitación constante y se agrega una cantidad equivalente en mmol de hidróxido de sodio disuelto en 10 mL de agua.
- Saponificación de LIX 860: En este caso se repite el mismo proceso señalado para el extractante CYANEX 272, pero agregando una cantidad equivalente a 0,36 mmol de LIX 860 y NaOH.

El procedimiento denominado saponificación del extractante se realiza en un rango de 12 a 15 horas hasta obtener una dispersión estable.

Posteriormente, se contactan las NPM oleato-recubiertas dispersas en 100 mL de metanol con la mezcla del extractante saponificado durante 100 minutos en un baño de ultrasonido a 50 °C y agitación mecánica constante, en campana con el fin de evaporar la mayor cantidad de metanol y se agrega 100 mL de solución acuosa de NaNO_3 0,01 M a pH 4. Finalmente, se realizan dos lavados con volúmenes de 100 mL de solución acuosa de las mismas características. Estas NPM funcionalizadas se mantienen y se reservan en un volumen equivalente de igual solución para los experimentos de adsorción.

3.3 Caracterización de NPM funcionalizadas con extractantes CYANEX 272 y LIX 860

3.3.1 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.

3.3.2 Espectroscopía FTIR

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier de las nanopartículas fueron obtenidos con un espectrofotómetro FTIR Bruker IFS 28. Para realizar este análisis las muestras fueron secadas y mezcladas con KBr formando una pastilla.

3.3.3 Microscopía electrónica SEM Y TEM

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

3.3.4 Análisis de estabilidad térmica (TGA)

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

3.3.5 Mediciones de potencial de carga superficial

El análisis de la carga superficial de las nanopartículas funcionalizadas se realizó en un equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments.

3.4 Cuantificación de iones metálicos en solución acuosa

3.4.1 Determinación de iones lantánidos

La cuantificación de los iones lantánidos presentes en solución acuosa se realizó mediante la técnica colorimétrica del Arsenazo III⁵⁶. El fundamento de esta técnica consiste en la absorción de luz visible por el complejo M^{+3} -Arsenazo III que posee una longitud de onda máxima de 660 nm. El método del Arsenazo III 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 ion lantánido a 10 mM para la preparación de la curva de calibración entre 0,2-1,6 mM.

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

3.4.2 Determinación de ión Cobre

La cuantificación de Cu^{+2} en solución acuosa se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de absorción específica de 324,75 nm y una llama generada por una mezcla aire/acetileno, con un flujo de 10 L/min de aire y 2,5 L/min de acetileno.

3.5 Experimentos de adsorción de iones metálicos con las NPM funcionalizadas

3.5.1 Cinética de adsorción de NPM funcionalizadas

Para realizar estos experimentos cinéticos de adsorción con ambos tipos de NPM funcionalizadas, con CYANEX 272 y LIX 860, se mezclaron volúmenes de 50 mL de solución de alimentación del ion metálico (lantánido o cobre) a pH 4 con la totalidad de la magnetita obtenida en cada *batch*, suspendida en 100 mL de solución 0,01 M de NaNO₃. Cada suspensión se mantuvo bajo agitación a 600 rpm con un agitador de paleta a distintos tiempos: 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Finalizado cada experimento se determinó la concentración del ion presente en el refino (solución acuosa final).

3.5.2 Equilibrio de adsorción de NPM funcionalizadas

Los experimentos de equilibrio de adsorción con ambos tipos de NPM funcionalizadas, se llevaron a cabo incorporando volúmenes de 50 mL de solución de alimentación de concentración variable, de cada ion metálico a pH 4, en 100 mL de suspensión de nanopartículas obtenidas en cada lote, bajo agitación constante de 600 rpm, con un agitador de paleta, durante el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Finalizado el tiempo de contacto se determinó la concentración del ion presente en el refino.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

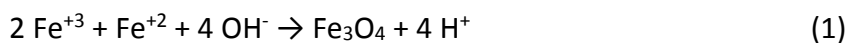
En esta sección se describen los resultados obtenidos, donde en primera instancia se sintetizaron las nanopartículas de magnetita y luego se recubrieron químicamente con grupos oleato, provenientes del ácido oleico. Cabe señalar que este método ha sido descrito, utilizado y optimizado en trabajos anteriores^{57,58,59,60}. Una vez obtenidas las NPM recubiertas, se procedió con la funcionalización, que consistió en agregar el extractante previamente en su forma sódica (saponificado) manteniendo alta agitación en el sistema, que permita la interacción de las secciones hidrocarbonadas entre el oleato y el extractante. Este procedimiento determina el asentamiento de forma apropiada del extractante que define su incorporación y genera la nanopartícula funcionalizada propiamente tal.

Se obtuvieron dos tipos de nanopartículas funcionalizadas, una con el extractante CYANEX 272 y otra con LIX 860. Una vez logrado el producto deseado se procedió a su identificación mediante diferentes técnicas (titulación potenciométrica, IR, TGA, SEM, TEM y VSM), que permiten confirmar la constitución del material nanoestructurado. Finalmente se realizaron diferentes pruebas experimentales, que permiten el contacto de elementos lantánidos con NPM-CYANEX 272 y cobre con NPM-LIX 860, para determinar la cinética y equilibrio de adsorción, así como la capacidad de carga máxima para los diferentes iones metálicos que es posible lograr.

4.1 Magnetita recubierta con oleato

Las nanopartículas de magnetita oleato-estabilizada se obtuvieron mediante el método de co-precipitación y su posterior recubrimiento con ácido oleico. De este modo, se produce una partícula hidrofóbica estable, donde el núcleo de magnetita queda protegido del medio externo.

La primera parte consiste en la precipitación simultánea en medio básico de los iones Fe^{+3} y Fe^{+2} como un óxido mixto Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), manteniendo *in situ* ácido oleico disperso en la fase acuosa. El proceso de formación de nanopartículas de magnetita se describe en la Ecuación de reacción (1).



Luego de la precipitación de la magnetita en medio básico, el pH del medio comienza a descender debido a la evaporación progresiva de amoníaco a una temperatura de 80°C. Cuando se alcanza un valor de pH cercano a 5,5 se produce la precipitación de las NPM recubiertas en oleato, a los 20 min de reacción, aproximadamente, debido a que se alcanza un potencial de carga superficial tal que le permite a los iones oleato adherirse químicamente a la magnetita (quimiadsorción)⁶¹. Estas condiciones favorecen la quelación bidentada del ácido oleico a través del par de oxígenos del carboxilato en la superficie de la magnetita, tal como se representa en la Figura 7⁶².

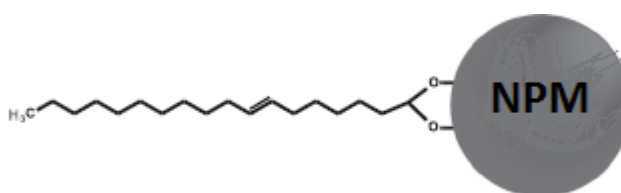


Figura 7. NPM-oleato estabilizada

4.2 Funcionalización de nanopartículas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860

Se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extractantes de metales, comúnmente utilizados en extracción por solventes, mediante el método del *compost*⁶³.

4.2.1 Funcionalización con CYANEX 272

La etapa de funcionalización de las NPM se fundamenta en la interacción hidrofóbica entre las cadenas hidrocarbonadas del oleato quimiadsorbido y las del extractante organofosforado. La magnetita oleato-estabilizada presenta un alto grado de hidrofobicidad, sin embargo mediante la adición del extractante saponificado se logra obtener una nanopartícula capaz de dispersarse en fase acuosa. Este aspecto es muy relevante ya que se busca una nanopartícula que sea capaz de mantenerse estabilizada en fase acuosa, que posteriormente pueda actuar como material adsorbente para iones

lantánidos. No obstante, este objetivo no es fácil de lograr dado que depende de la tensión interfacial así como de factores hidrodinámicos.

Con el objeto de optimizar la etapa de funcionalización se estudiaron diferentes solventes orgánicos como medio de dispersión para facilitar la adherencia del extractante y su posterior reemplazo, mediante evaporación, por una fase acuosa.

4.2.1.1 Estudio de solventes como medio de dispersión

Se tomaron cinco lotes (*batch*) de magnetita y se funcionalizaron con el extractante CYANEX 272 utilizando varios solventes orgánicos, con polaridades intermedias entre el hexano y el agua, con el fin de encontrar el medio de dispersión más adecuado que permita la distribución homogénea de las partículas en el medio líquido, y que presente buena respuesta a un campo magnético externo. Para este estudio se consideraron parámetros como la constante dieléctrica, el punto de ebullición y solubilidad en agua, en dos variables de respuesta: el rendimiento de síntesis y el tiempo de evaporación del solvente (tiempo de funcionalización). Los solventes considerados fueron: benceno, diclorometano, acetonitrilo, metanol y hexano.

Los parámetros de estudio de los solventes utilizados, ordenados en una escala creciente de constante dieléctrica, y sus resultados se presentan en la Tabla 2. Debe considerarse que el agua posee un valor de permitividad relativa de 78,5.

Tabla 2. Propiedades físicas de los solventes y resultados de funcionalización

Solvente	Constante Dieléctrica	Punto eb. (°C)*	Solubilidad en agua*	Rendimiento de síntesis	Tiempo aprox. de funcionalización
Hexano	2,0	68,0	insoluble	Bajo	60 min
Benceno	2,3	80,1	levemente	Medio	180 min
Diclorometano	9,1	39,6	levemente	Bajo	35 min
Metanol	33,0	64,7	Muy soluble	Alto	80 min
Acetonitrilo	38,0	82,0	Muy soluble	Alto	90 min

* Handbook of Chemistry and Physics, 49th Edition

Los datos presentados en la Tabla 2 permiten determinar que los mayores rendimientos de síntesis se obtuvieron en el caso del metanol y acetonitrilo, cuya constante dieléctrica y afinidad con el agua es más alta. De estos dos solventes, finalmente, se seleccionó al metanol como medio de dispersión dado que el tiempo de obtención del material funcionalizado es menor.

Del estudio completo de síntesis de NPM, en distintos solventes, se infiere que la funcionalización en hexano, benceno y diclorometano no permite la fijación-adsorción del extractante CYANEX 272, ya que los solventes orgánicos interactúan fuertemente con las cadenas hidrocarbonadas del oleato que recubre la magnetita, impidiendo la fijación correcta del extractante. Por otra parte, en cuanto a rendimiento de síntesis y comportamiento de dispersión en fase acuosa, el mejor producto fue el que se obtiene en metanol, con lavados posteriores de solución de NaNO_3 0,01 M a pH 4.

4.2.1.2 Identificación de CYANEX 272 mediante titulación potenciométrica.

Las nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272 obtenidas en metanol se dispersaron en 100 mL de agua destilada, fueron sometidas a agitación mecánica constante y mediante una bureta se agregó gradualmente ácido clorhídrico de concentración conocida mientras se iba registrando el pH obtenido con un pH-metro.

Los resultados de la titulación potenciométrica se presentan en la Figura 8.

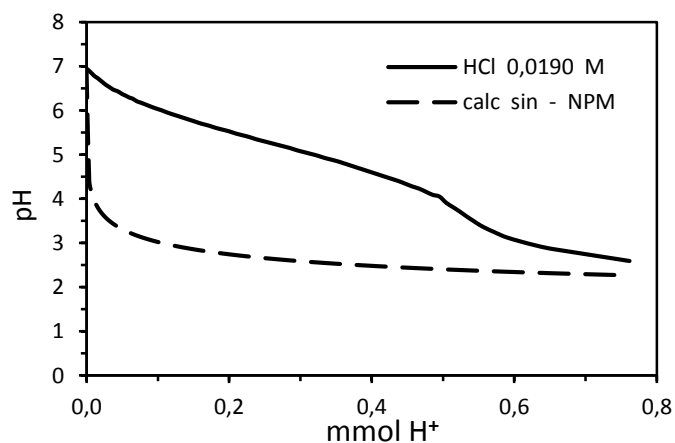


Figura 8. Titulación potenciométrica de NPM-CYANEX 272 utilizando ácido clorhídrico

En la Figura 8, se presentan las curvas referentes al comportamiento del pH de respuesta del medio cuando se adicionan volúmenes crecientes de ácido clorhídrico de concentración conocida sobre una fase acuosa con y sin NPM-CYANEX 272. En esta figura se observa que hay una gran diferencia entre ambas curvas, cuando hay presencia de nanopartículas se obtiene un pH más alto que el esperado. El modelo teórico más ampliamente aceptado, que da cuenta de este comportamiento, indica que una partícula con cierta afinidad por cargas eléctricas provoca una concentración de iones adheridos a su superficie dejando menos iones libres en el seno del medio líquido, generando una doble capa eléctrica, también denominada doble capa de Stern⁶⁴. Esta doble capa, que a su vez consta de dos secciones, una capa fija y otra difusa, es la responsable de la disminución de la concentración de protones libres en el medio. Dado que el extractante adherido a la superficie de la NPM es un ácido organofosforado y que inicialmente se encuentra en su forma deprotonada (saponificado), producirá un consumo adicional de protones regenerando su forma ácida a un pH cercano a su valor de pK_a ⁶⁵. Tal como se observa en la figura, una vez que se han neutralizado ambos efectos, la doble capa y la regeneración del extractante, el pH observado y el esperado tienden a converger.

En términos de potencial zeta, la modificación del pH en algún punto alcanzará y sobrepasará el potencial de carga cero (PZC).

4.2.2 Funcionalización con LIX 860

Con el propósito de encontrar la cantidad óptima de extractante para la funcionalización de las NPM con el extractante LIX 860, se probaron cinco cantidades diferentes del extractante y se evaluó el tiempo de obtención y su comportamiento en fase acuosa. Pruebas preliminares indicaron que era necesario agregar gradualmente el extractante durante 35 minutos.

Tabla 3. Extractante LIX 860 necesario en la funcionalización de las NPM

Cantidad de extractante (mmol)	Comportamiento en fase acuosa	Tiempo de funcionalización (min)
0,18	buena dispersión en agua a pH 5	60
0,27	buena dispersión en agua a pH 5	80
0,36	buena dispersión en agua a pH 5	80
0,72	coagulan al 2do lavado	80
1,51	coagulan al agregar la fase acuosa	70
3,03	coagulan al agregar la fase acuosa	100

En cada experimento la temperatura máxima de trabajo en el sonicador fue de 40°C, dado que a temperaturas superiores el grado de degradación por deshidratación de la β -hidroxioxima puede incrementarse en el tiempo⁶⁶.

De un análisis de los datos presentados en la Tabla 3, se puede inferir que mientras mayor es la cantidad de extractante adicionado para la funcionalización de las nanopartículas su grado de recubrimiento aumenta. Además, desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión en la fase acuosa, los datos indican que a partir de un cierto valor de extractante la suspensión se hace cada vez más inestable. Considerando este comportamiento, se puede proponer que en este caso se comienzan a formar multicapas de extractante que incrementan el grado de hidrofobicidad de las NPM funcionalizadas y, como consecuencia, un aumento del grado de inestabilidad de la suspensión. Por lo tanto, la cantidad óptima de extractante agregado corresponde a 0,36 mmol de LIX 860, con la cual se obtiene el máximo recubrimiento de la superficie manteniendo buena estabilidad de la dispersión.

4.3 Estabilidad de NPM funcionalizadas

Una medida cuantitativa de la estabilidad de una suspensión de un sistema nanoparticulado en fase acuosa está dada por el potencial de carga superficial, denominado potencial zeta (ζ). Antecedentes bibliográficos indican que valores absolutos de ζ mayores que 30 mV presentan estabilidad moderada y que mientras mayor sea este valor mayor será su estabilidad, tal como se presenta en la Tabla 4⁶⁷.

El estudio consideró la determinación de este potencial zeta para las nanopartículas funcionalizadas con CYANEX 272 y LIX 860 a distintos valores pH y concentraciones de NaNO_3 .

Tabla 4. Relación entre el potencial zeta (ζ) y la estabilidad de un sistema coloidal

potencial zeta (mV)	estabilidad
0 a ± 10	coagulación o floculación rápida
± 10 a ± 30	Inestable
± 30 a ± 60	estabilidad moderada a buena
$> \pm 61$	excelente estabilidad

4.3.1 Potencial de carga superficial para NPM-CYANEX 272

El estudio de potencial zeta abarcó un rango de pH de 3 a 6 y concentraciones entre 10^{-4} y 10^{-2} M de NaNO_3 . Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Potenciales de carga superficial (ζ) de NPM-CYANEX 272 a distintos pH y concentraciones de NaNO_3

Solución sin NaNO_3 , a distintos pH		Solución con NaNO_3 , pH 4	
pH	ζ (mV)	C_{NaNO_3}	ζ (mV)
3	-15,40	---	-34,80
4	-34,80	0,0001 M	0,44
5	-70,30	0,001 M	-0,06
6	-80,00	0,01 M	-19,20

Dada la tendencia que presentan los valores del potencial zeta en función del pH mostrada en la Tabla 5, se deduce que a partir de pH 4 y superiores el sistema nanoparticulado debiera estar disperso y en forma estable. Esta tendencia coincide con el comportamiento observado experimentalmente.

Antecedentes bibliográficos referentes a la extracción por solventes de elementos lantánidos con el extractante CYANEX 272 indican que pH 4 es el valor mínimo que permite efectuar la extracción de estos elementos⁶⁸. Por esta razón se decide realizar a este pH todos los experimentos posteriores.

Por otro lado, en pruebas preliminares de extracción donde solo hubo un control del pH, se observó que la adsorción de iones lantánidos era prácticamente nula a varias condiciones de trabajo. Este resultado inesperado, posiblemente causado por la formación de la película estanca de agua (*film* estático) sobre la superficie de las nanopartículas, impediría o dificultaría la interacción entre las moléculas de extractante y los iones lantánidos. Para intentar eliminar este efecto, se decidió adicionar un “electrolito base inerte”, que cumpliría un rol equivalente a un “electrolito soporte” en una celda de reacción electroquímica, tal como el nitrato de sodio. No obstante, a pesar de no presentar una tendencia clara del potencial zeta en función de la concentración NaNO_3 , experimentalmente se observó que siempre hubo una dispersión adecuada de las nanopartículas. Además, se comprobó que la adición de este electrolito tuvo un efecto positivo en la adsorción de iones lantánidos, hecho que refuerza la hipótesis de que este electrolito facilita su difusión a través de la película estanca. Por tal razón, en todos los experimentos posteriores se incorporó 0,01 M de electrolito base.

Un análisis más exhaustivo del *film* estático formado en la superficie de las nanopartículas establecería que él se relacionaría directamente o estaría formado por la doble capa eléctrica o de Stern.

4.3.2 Potencial de carga superficial para NPM-LIX 860

Este tipo de partículas fueron sintetizadas con el propósito de adsorber cobre, dado que el extractante LIX 860 es uno de los más utilizados para la extracción de este ion metálico en extracción por solventes.

El estudio contempló un rango de pH entre 3 y 6 y concentraciones de NaNO_3 entre 10^{-4} y 10^{-2} M. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Potencial de carga superficial (ζ) a distintos pH y concentraciones de NaNO_3 para NPM-LIX 860

Solución sin NaNO_3 , a distintos pH		Solución con NaNO_3 , pH 4	
pH	ζ (mV)	C_{NaNO_3}	ζ (mV)
3	-2,55	---	-24,50
4	-24,50	0,0001 M	-14,40
5	-36,30	0,001 M	-10,60
6	-43,90	0,01 M	-1,55

En la Tabla 6 se exhibe que a medida que se aumenta el pH de la fase acuosa el potencial de carga superficial se vuelve más negativo, lo que, en términos de las características exhibidas en la Tabla 4, las nanopartículas comienzan a presentar mayor estabilidad a partir de pH 4.

Es sabido que mientras mayor es el pH de la fase acuosa mayor es la reactividad química de la β -hidroxioxima, principio activo del extractante LIX 860. Por otro lado, debido a la especiación del ion cobre en solución acuosa, el máximo pH al cual se puede encontrar libre este ion metálico se acerca a 4.

Si bien la tendencia del potencial zeta en función de la concentración del electrolito base indica que a mayor concentración de nitrato de sodio el sistema nanoparticulado se vuelve más inestable, debe considerarse que al contactarse la suspensión de nanopartículas que incluye 0,01 M de NaNO_3 con la solución de alimentación, experimentalmente no se observó un comportamiento de inestabilidad. Es probable que en el sistema nanoparticulado se produzcan cambios en la doble capa de Stern, producto de la reacción de adsorción propiamente tal, que modifiquen la conformación de esta doble capa que permitan otorgarle cierta estabilidad al sistema.

4.4 Caracterización de las NPM funcionalizadas con los extractantes

Con el objeto de poder establecer características de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860, en cuanto a estructura, composición, grupos funcionales superficiales y magnetismo, se obtuvieron micrografías SEM y TEM, curvas termogravimétricas, IR y de comportamiento magnético.

4.4.1 Microscopía electrónica SEM y TEM

La microscopía 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 superficie de la muestra. Posteriormente, con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la muestra para crear una imagen que refleja sus características superficiales.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa, al igual que la microscopía SEM, en la utilización de un haz incidente de electrones, pero en este caso los electrones emitidos atraviesan la muestra observada y la sombra de detalles finos es capturada en una pantalla. Esta técnica entrega información detallada de la estructura de la muestra.

Los resultados de las micrografías SEM y TEM obtenidas para las nanopartículas funcionalizadas se presentan en la Figura 9.

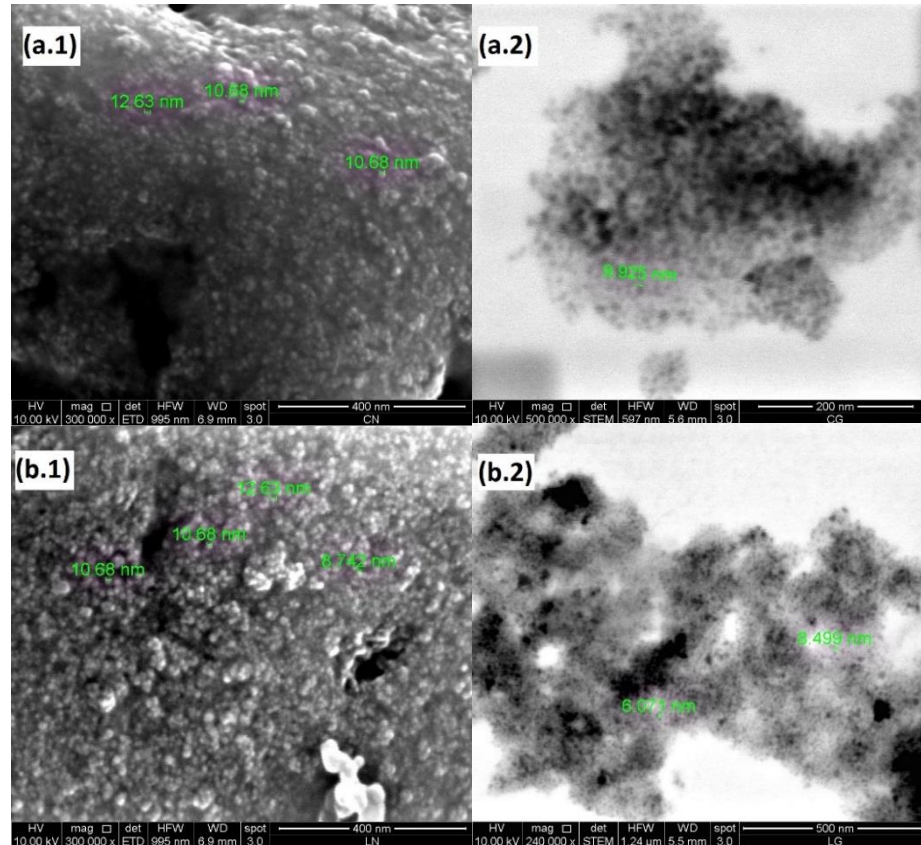


Figura 9. Imágenes de (a) NPM-CYANEX 272, (b) NPM-LIX 860, obtenidas mediante SEM (1) y TEM (2).

Las nanopartículas, para ser observadas por las técnicas SEM y TEM, deben ser secadas lo cual produce grados de aglomeración importantes. En la imagen a.1 de la Figura 9 se observa que las NPM-CYANEX 272 tienen una morfología de tendencia esférica, mientras que su imagen TEM a.2 muestra que están constituidas por un núcleo y una cobertura, cuyo tamaño es del orden de los 10-12 nm.

Las imágenes b.1 y b.2 de la Figura 9 dan cuenta de la morfología de NPM-LIX 860 mediante SEM y TEM, respectivamente. En la primera imagen se advierte que las partículas tienen morfología esférica, y en la segunda se evidencian núcleos de nanopartículas de magnetita con una cobertura de carácter orgánico, de tamaño aproximado a 10 nm.

4.4.2 Análisis Termogravimétrico

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 de desorción física, causada por evaporaciones y/o sublimaciones, y de desorción química de ciertos componentes orgánicos debido a descomposiciones y/o combustiones de la muestra. En el caso de las nanopartículas modificadas superficialmente, la técnica brinda información acerca de los contenidos de material orgánico e inorgánico que poseen. En estos experimentos se utilizó una atmósfera inerte de N_2 y una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$, comenzando a temperatura ambiente y finalizando a $800^\circ C$. Las curvas de estabilidad térmica (TGA) y su diferencial (DTG) obtenidas para las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Figura 10.

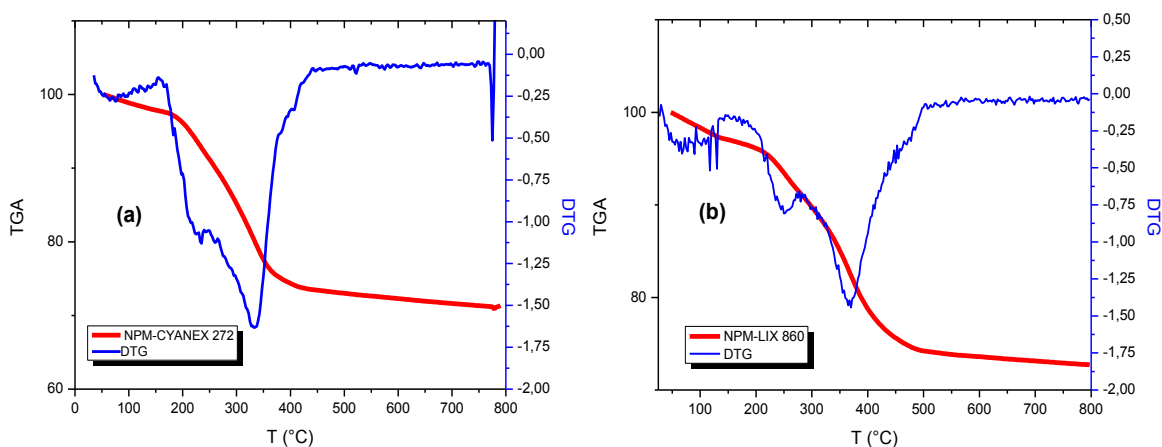


Figura 10. Curvas TGA y DTG (a) NPM-CYANEX 272 y (b) NPM-LIX 860

En las curvas TGA de la Figura 10 representadas por la línea roja se observan pérdidas no uniformes de masa a medida que se incrementa la temperatura hasta los $400^\circ C$, aproximadamente, debidas a la liberación de gases típicos por descomposición de material orgánico. Dichas pérdidas de masa características son representadas mediante un *peak* en las curvas DTG (línea azul). Las temperaturas características de las pérdidas de masa obtenidas de la Figura 10 se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Información proporcionada por las curvas TGA y DTG de las nanopartículas sintetizadas.

Muestra	temperatura °C	% masa perdida
NPM-CYANEX 272	25-233	6,8
	233-332	13,0
NPM-LIX 860	25-216	4,5
	216-370	18,3

Mediante un análisis más acabado de las curvas de TGA y DTG en la Figura 10 (a), se puede apreciar que existen dos pérdidas de masa relevantes. La primera se registra entre 25°C y 233 °C, la cual representa aproximadamente un 6,8% del total de la masa. Esta pérdida se debe posiblemente a la desorción de metanol y agua remanentes del proceso de funcionalización y lavado de las NPM, sumado a la descomposición parcial del extractante CYANEX 272. Asimismo, la segunda pérdida de masa se encuentra en un rango de 233°C a 332°C que representa un 13% adicional aproximadamente de la masa de la muestra y que podría asignarse a la descomposición casi total del material orgánico presente en la superficie de la nanopartícula, el cual mayoritariamente sería oleato quimiadsorbido.

De igual manera para la Figura 10 (b), se registran dos pérdidas de masa. La primera de ellas se aprecia en un rango entre 25°C-216°C, que representa un 4,5% de la masa total, posiblemente debida a la desorción de metanol y agua, además de una descomposición parcial del extractante LIX 860 fisisorbido. La segunda pérdida de masa, comprendida entre 216°C y 370°C, que representa un 18,3 % de la masa muestral, podría indicar la descomposición completa del extractante y del oleato propiamente tal.

Ambas figuras muestran un comportamiento de descomposición equivalente frente al incremento sostenido de temperatura. Esto permite corroborar, en ambos casos, que existe un núcleo inorgánico recubierto con material orgánico. La Tabla 7 muestra que, en resumen, el recubrimiento orgánico para las NPM funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860, alcanza un 19,8 % y un 22,8 % de la masa total, respectivamente.

4.4.3 Análisis FTIR

El análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se realiza generando un haz de radiación infrarroja que posteriormente se divide en dos haces equivalentes por un interferómetro y uno de ellos incide sobre la muestra a analizar. Luego, por medio de un detector, se sabe qué fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida por la muestra, dado que dicha energía absorbida a un cierto número de onda (cm^{-1}) es característica de los tipos de enlaces químicos.

En la Figura 11 se presentan los resultados del barrido de número de onda en función de la transmitancia de las muestras de las nanopartículas funcionalizadas, cuyas bandas de interés de acuerdo a los grupos funcionales detectados se describen en la Tabla 8.

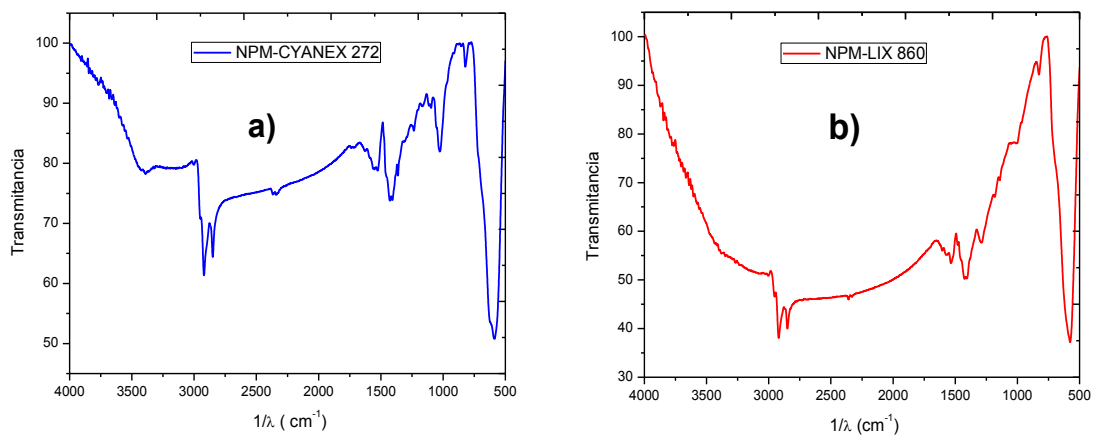


Figura 11. Espectros FTIR obtenidos para a) NPM-CYANEX 272 y b) NPM-LIX 860

Tabla 8. Señales asignadas a las bandas de los gráficos FTIR

Muestra	Numero de onda	Tipo vibración
NPM-CYANEX 272	590 cm ⁻¹	Stretching Fe-O-Fe
	1025 cm ⁻¹	Stretching P-OH
	1113-1166 cm ⁻¹	Stretching P=O
	1525-1410 cm ⁻¹	Stretching sim y asim. –O-C(R)-O-
	2342-2368 cm ⁻¹	Stretching P(O)-OH
	2849-2920 cm ⁻¹	Stretching sim y asim. CH ₂
NPM-LIX 860	3388-3420 cm ⁻¹	Stretching OH
	575 cm ⁻¹	Stretching Fe-O-Fe
	825 cm ⁻¹	Bending fuera del plano C=C
	1010-1050 cm ⁻¹	Stretching N-O
	1143 cm ⁻¹	Stretching C-O (fenol)
	1405-1425 cm ⁻¹	Stretching asimétrico –O-C(R)-O-
	1535 cm ⁻¹	Stretching simétrico –O-C(R)-O-
	1605 cm ⁻¹	Stretching C=N
2849-2920 cm ⁻¹	Stretching sim y asim. CH ₂	
3300-3500 cm ⁻¹	Stretching OH	

En la Tabla 8 se presentan las señales características de los enlaces típicos de todas las especies que conforman las nanopartículas funcionalizadas, la magnetita, el ácido oleico y el respectivo extractante. Las figuras 11 a) y b) presentan bandas a los 1410-1525 cm⁻¹ y 1425-1535 cm⁻¹, propias del grupo –O-C(R)-O- proveniente del ácido oleico que se quimiadsorbe en la superficie de las NPM, las cuales concuerdan con valores vistos en literatura y con pruebas anteriores realizadas por el grupo de trabajo^{63,69}. Algunos autores han propuesto que una diferencia aproximada de 110 cm⁻¹ de las dos señales anteriormente señaladas es característica de la adsorción del ácido oleico en la superficie de la magnetita, a través de un quelato bidentado⁵⁹. También se evidencia en ambos espectros una señal intensa a los 590 y 575 cm⁻¹ en a) y b), respectivamente, pertenecientes al enlace Fe-O-Fe de la magnetita.

En el caso de la Figura 11 a) se distinguen algunas señales características de los grupos organofosforados a 1025 cm⁻¹, 1113-1166 cm⁻¹ y 2342-2368 cm⁻¹. Estas señales son débiles en comparación con los otros grupos funcionales presentes, ya que se encuentran adsorbidos a la superficie de la magnetita oleato-estabilizada en una concentración menor.

También en la Figura 11 b) se observan tres señales características de la oxima (componente activo del extractante LIX 860) a $1010\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, 1605 cm^{-1} y, debidas a los enlaces indicados en la Tabla 8. Cabe destacar que la señal observada entre $3330\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, que es bastante ancha e intensa, podría tener una contribución importante por adsorción de agua en la pastilla de KBr proveniente de la humedad ambiental.

4.4.4 Curvas de magnetismo

Si un objeto es magnetizado y luego su momento magnético decae en el tiempo se considera como ferromagnético. 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. En cambio, aquellos materiales de tamaño nanométrico, conformados por un solo dominio magnético, son clasificados como superparamagnéticos. Estos materiales presentan un momento magnético definido frente a un campo magnético externo y carecen de magnetización residual inmediatamente retirado el campo aplicado.

En el contexto de los materiales NPM funcionalizados obtenidos en este trabajo, se requiere que las nanopartículas sean superparamagnéticas, porque una vez utilizadas con el propósito de adsorber iones se necesita que se redispersen instantáneamente en una nueva fase acuosa.

Para corroborar las propiedades superparamagnéticas de las nanopartículas sintetizadas, se midió su momento magnético mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Las curvas de magnetismo obtenidas para NPM funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860, se muestran en la Figura 12.

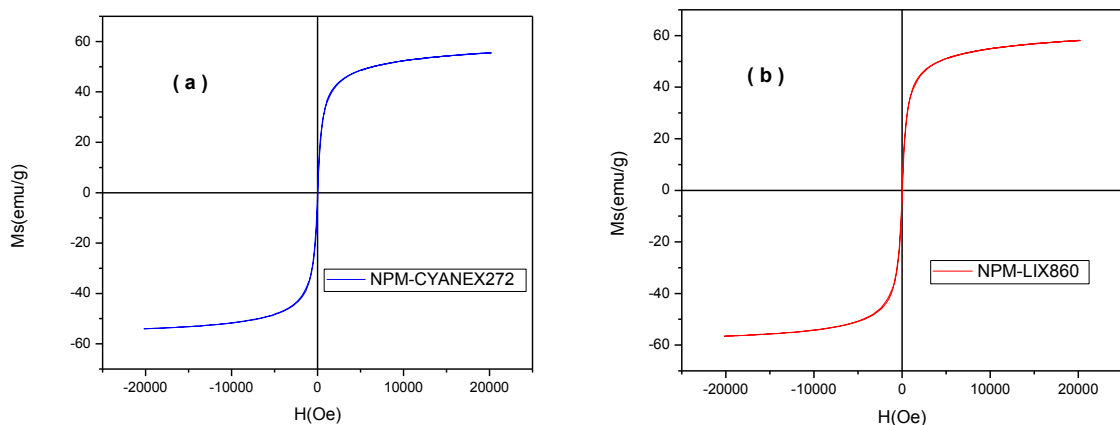


Figura 12. Curvas de magnetismo obtenidas para a) NPM-CYANEX 272 y b) NPM-LIX 860

Las curvas de tipo sigmoidal observadas en la Figura 12 dan cuenta que los valores de magnetización de saturación son de 55 (emu/g) y 58 (emu/g) para NPM-CYANEX 272 y NPM-LIX 860, respectivamente. Una revisión detallada de estas curvas de magnetismo, revela que existen valores de coercitividad muy pequeños, lo que indica ausencia de magnetización remanente, por lo cual es posible aseverar que las nanopartículas obtenidas son superparamagnéticas. Estos valores concuerdan con datos obtenidos anteriormente por el grupo de trabajo, los cuales son mostrados en la Tabla 9⁷⁰.

Tabla 9. Valores de magnetización de saturación de nanopartículas sintetizadas por el grupo de trabajo

Muestra	Magnetización de saturación (emu/g)
NPM	62
NPM-oleato recubierta	54
NPM-CYANEX 301	47
NPM-D2EHPA	50

Los datos expuestos en la Tabla 9 dan cuenta que la magnetización de saturación para la NPM sin recubrir obtenida por el método de co-precipitación es de 62 emu/g y que a medida

que se incorporan capas de recubrimiento la magnetización resultante va disminuyendo. Los valores de magnetización de saturación de las partículas de la Figura 12 son muy similares a los de las nanopartículas oleato-estabilizadas, con lo cual queda demostrado el cumplimiento del objetivo propuesto de obtener NPM funcionalizadas superparamagnéticas y de momento magnético suficientemente alto. Estos resultados son concordantes con el buen comportamiento magnético observado experimentalmente.

4.5 Adsorción de iones metálicos con las NPM funcionalizadas

Luego de obtener y caracterizar las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes, se procedió a realizar el estudio de su capacidad como material adsorbente: de iones lantánidos las funcionalizadas con CYANEX 272 y de cobre aquellas con LIX 860. Con tal objeto, las NPM funcionalizadas se contactaron con una alimentación de concentración conocida del respectivo ion metálico, a tiempos variados o hasta alcanzar el equilibrio.

Los resultados de adsorción se presentan como capacidad de carga “q”, la cual representa la cantidad de lantánido o cobre extraído en solución en relación a la masa de adsorbente. Estos resultados se ajustaron a modelos matemáticos cinéticos y de equilibrio que permiten dar una mejor interpretación del comportamiento de adsorción.

4.5.1 Cinética de adsorción de iones lantánidos

Para llevar a cabo esta experiencia, se sintetizaron partidas de 1 g NPM-CYANEX 272 suspendidas en una mezcla de 100 mL de una solución 0,01 M de NaNO₃ de pH 4 y cada uno de estos lotes o *batch* se contactó con 50 mL de una alimentación acuosa 1 mM de un metal lantánido (La, Ce, Pr, Nd y Sm) a pH 4, entre 2 y 60 min. La cantidad de ion lantánido extraído, expresada como capacidad de carga lograda (q) se obtuvo mediante la Ecuación 2.

$$q = \frac{V \cdot (C_a - C_e)}{M} \cdot \frac{PM_{Ln+3}}{1000} \quad (2)$$

donde q es la cantidad de Ln^{+3} extraído por las NPM-CYANEX 272 en $\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$; V es el volumen total de solución en L; C_a es la concentración del lantánido en la solución de alimentación en mM; C_e es la concentración de lantánido en mM en el refino; M la masa de NPM-CYANEX 272 en g y $\text{PM}_{\text{Ln}^{+3}}$ es la masa molar del elemento lantánido respectivo.

Las capacidades de carga obtenidas para cada ion lantánido en función del tiempo de contacto se muestran en la Figura 13.

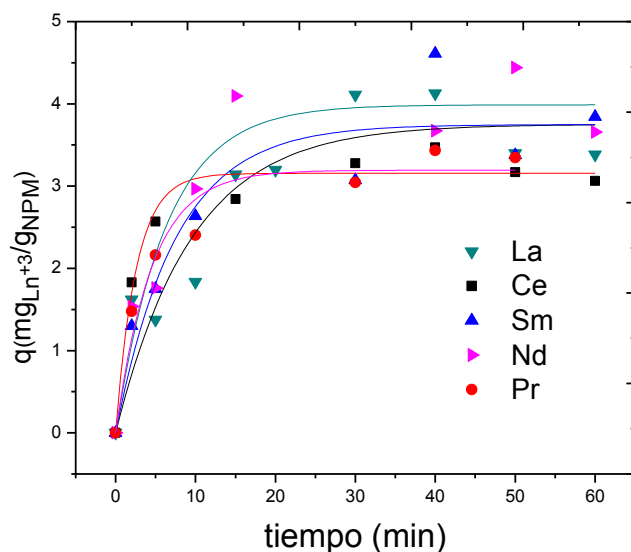


Figura 13. Cinéticas de adsorción de lantánidos

En la Figura 13 se presentan los puntos experimentales y sus líneas de tendencia que dan cuenta del comportamiento de la capacidad de carga en el tiempo para cada elemento lantánido estudiado. En esta figura se observa que las capacidades de carga aumentan conforme transcurre el tiempo hasta los treinta minutos, aproximadamente, donde se alcanza la saturación de las NPM funcionalizadas y, por lo tanto, el equilibrio en la extracción. Las máximas capacidades de carga observadas se encuentran en un rango de 3 a 4,5 $\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, lo que corresponde, aproximadamente, entre un 50 a un 65% de extracción. También se observa que no existe una diferencia significativa entre el comportamiento cinético entre uno y otro elemento.

4.5.1.1 Aplicación de Modelos Cinéticos de Extracción

Con el objeto de interpretar los resultados de manera más acabada, se aplicaron modelos cinéticos de extracción de *pseudo* orden. Estos modelos incluyen el prefijo *pseudo* para diferenciarlos de las cinéticas químicas puras y son utilizados para describir la dependencia de las especies en el proceso adsorptivo, tomando en consideración otros aspectos, como el tamaño de partícula y agitación de la fase líquida⁷¹.

Los modelos de *pseudo* primer de orden o de Lagergren y de *pseudo* segundo orden describen la desaparición de las especies de forma exponencial y cuadrática, respectivamente⁷².

La Ecuación 3 presenta el modelo de *pseudo* primer orden o de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t) \quad (3)$$

Cuya forma integrada entre los límites $t=0$, $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_e$ y reordenada se presenta en la Ecuación 4.

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Donde q_e es la capacidad de carga alcanzada al equilibrio; q_t la capacidad de carga lograda a un tiempo t ; k la constante cinética en min^{-1} y t el tiempo en min . Esta ecuación permitiría interpretar directamente el comportamiento de la capacidad de carga en el tiempo.

La Ecuación 5 describe el proceso de adsorción a través de un modelo de *pseudo* segundo orden:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

cuya forma integrada entre los límites $t=0$, $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_e$ y adecuada se presenta mediante la Ecuación 6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Donde q_e y q_t son capacidades de cargas en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente; k la constante cinética en $\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/(\text{g}_{\text{NPM}} \cdot \text{min})$ y t el tiempo en min.

Un ajuste de los datos experimentales con la Ecuación 4, mediante un método de iteración, permite obtener los parámetros q_e y k que dan cuenta de la carga máxima lograda y la constante cinética. Asimismo, dado que la Ecuación 6 permite una expresión lineal de los datos q_t vs t , un ajuste mediante esta ecuación genera valores de q_e y k , a través de la pendiente y del intercepto.

Los valores de q_e y k obtenidos mediante la aplicación de los modelos de Lagergren y de *pseudo* segundo orden, así como sus parámetros estadísticos r^2 y χ^2 , se presentan en la tablas 10 y 11, respectivamente.

Tabla 10. Parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos del modelo de *pseudo* primer orden (Lagergren)

Lantánido	q_e ($\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$)	k (min^{-1})	r^2	χ^2
La	3,8	0,10	0,86	0,243
Ce	3,2	0,39	0,96	0,041
Pr	3,2	0,22	0,94	0,082
Nd	4,0	0,16	0,92	0,176
Sm	3,7	0,13	0,88	0,247

Tabla 11. Parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos del modelo de *pseudo* segundo orden

Lantánido	q_e ($\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$)	k ($\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}} \text{ min}$)	r^2	χ^2
La	3,8	0,07	0,95	0,260
Ce	3,2	0,33	0,99	0,025
Pr	3,6	0,07	0,99	0,026
Nd	4,2	0,07	0,97	0,210
Sm	4,0	0,06	0,96	0,210

Una comparación entre las capacidades de carga logradas indica valores similares con ambos modelos, en un rango entre 3,2 y 4,2 $\text{mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, y que no existiría diferencia significativa entre los distintos elementos lantánidos. No obstante, los parámetros estadísticos indican una mejor interpretación mediante el modelo cinético de *pseudo* segundo orden, principalmente porque su valor de r^2 es más cercano a 1.

La representación de los datos experimentales de acuerdo a la Ecuación 6, se presenta en la Figura 14.

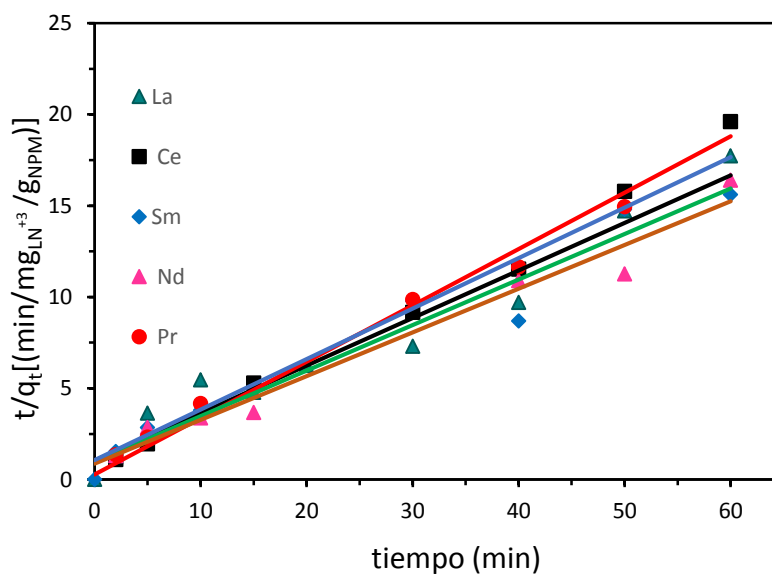


Figura 14. Cinética de *pseudo* segundo orden para los elementos lantánidos

El modelo cinético de *pseudo* segundo orden indicaría que el proceso de adsorción de los iones lantánidos, mediante las nanopartículas funcionalizadas con el extractante CYANEX 272, depende simultáneamente de las concentraciones del adsorbente (NPM-CYANEX 272) y del adsorbato (Ln^{+3}). Los valores máximos de capacidad de carga dados en la Tabla 11 muestran que la mayor capacidad de carga se obtiene para el ion Nd^{+3} y la menor para Ce^{+3} , mientras que la constante cinética de adsorción de cerio es aproximadamente 5 veces mayor que la de los demás elementos.

4.5.2 Equilibrio de adsorción de iones lantánidos.

Con el propósito de realizar esta experiencia, se sintetizaron lotes de 1 g NPM-CYANEX 272 que fueron suspendidos en una mezcla de 100 mL de una solución 0,01 M de NaNO_3 de pH 4 con 50 mL de una alimentación acuosa de concentración entre 0,4 y 1,6 mM de un metal lantánido (La, Ce, Pr, Nd y Sm). Los experimentos se realizaron durante un tiempo de contacto de 30 minutos, para todos los casos. Las capacidades de carga obtenidas, en función de la concentración de alimentación, se muestran en la Figura 15.

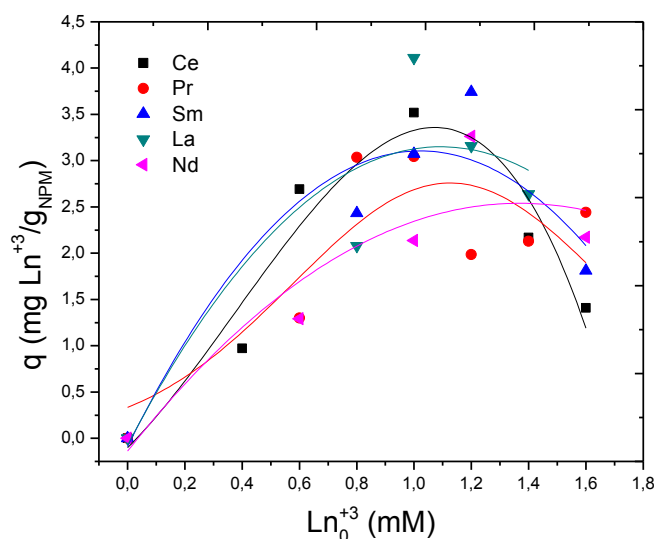


Figura 15. Capacidades de carga en el equilibrio para iones lantánidos

En la Figura 15 se presentan las capacidades de carga, con sus respectivas líneas de tendencia, en función la concentración de la alimentación. Estas líneas muestran que las nanopartículas alcanzan las mayores capacidades de carga cuando se contactan con una alimentación de concentración entre 1 y 1,2 mM del elemento lantánido, mientras que al incrementar la concentración de la alimentación, para los 5 metales estudiados, se observa un decaimiento en la capacidad de carga q . Es posible que se alcance la saturación de la NPM funcionalizada en el valor máximo de q y que la disminución se deba a un grado de colapso de las partículas debido al exceso de carga en su entorno, es decir, en su doble capa eléctrica.

4.5.2.1 Aplicación de modelos de equilibrio

El equilibrio termodinámico de adsorción es alcanzado cuando las velocidades del proceso directo (adsorción) e inverso (desorción) son iguales en magnitud⁷³. Para comprender e interpretar de mejor forma el comportamiento de las nanopartículas como material adsorbente, los datos de capacidad de carga fueron ajustados según los modelos de Langmuir y Freundlich⁷⁴. Estos modelos permiten determinar el tipo de adsorción, ya sea en monocapa o multicapa, y los parámetros de equilibrio tales como la capacidad de carga máxima de las NPM y su afinidad por los iones metálicos.

El modelo de Langmuir supone que el calor de adsorción es igual para todas especies que son adsorbidas y que el proceso de adsorción ocurre en monocapa. Este proceso se describe mediante la Ecuación 7.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de metal al equilibrio en $\text{mmol}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$; q_m es la capacidad de carga máxima en $\text{mmol}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$; K_L es la constante de Langmuir relacionada

con la afinidad del material adsorbente por el adsorbato en $L/\text{mmol}_{\text{Ln}^{+3}}$ y C_e es la concentración en el refino en $\text{mmol}_{\text{Ln}^{+3}}/L$.

En tanto, la Ecuación 8 describe el modelo de Freundlich, que se caracteriza por ser empírico y supone que la adsorción ocurre en forma de multicapas, cuyo calor de adsorción depende del grado de ocupación de los sitios activos de adsorción.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

donde q_e es la cantidad de metal adsorbido al equilibrio en $\text{mmol}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$; K_F es la constante de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción en L/g_{NPM} ; n está relacionada con la intensidad de la adsorción y C_e es la concentración de metal en el refino en $\text{mmol}_{\text{Ln}^{+3}}/L$.

Se aplicaron ambos modelos de equilibrio, de Langmuir y Freundlich, para los cuatro elementos lantánidos estudiados mediante iteración. En la Figura 16 se representan los mejores resultados obtenidos.

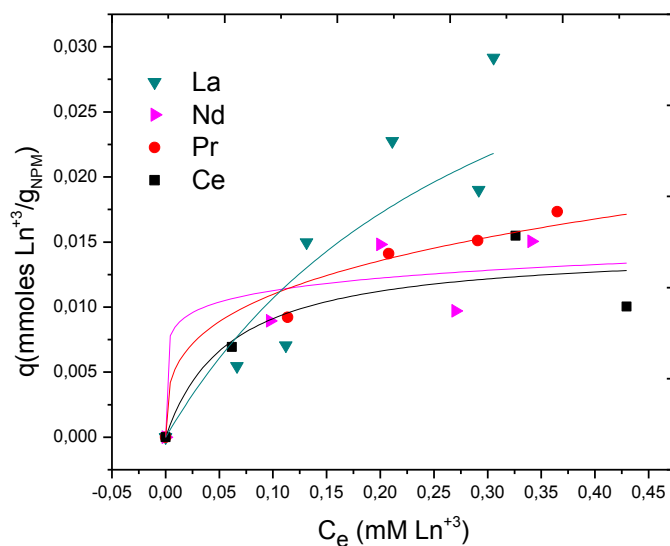


Figura 16. Ajuste de los datos experimentales a modelos de equilibrio para iones lantánidos

Los resultados de los mejores ajustes que dan cuenta de los valores de equilibrio (q_m , n , K_F , K_L) y los parámetros estadísticos r^2 y χ^2 se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros de equilibrio y estadísticos obtenidos a partir del ajuste a los modelos de equilibrio

Lantánido	Modelo	Valores parámetros de equilibrio		r^2	χ^2
Ce	Langmuir	$q_m=0,014$	$K_L=16,5$	0,79	$8,8 \cdot 10^{-6}$
La	Langmuir	$q_m=0,044$	$K_L=3,16$	0,88	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Nd	Freundlich	$K_F=0,02$	$n=3,4$	0,81	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Pr	Freundlich	$K_F=0,03$	$n=2,0$	0,99	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Sm	No ajusta	----	----	----	----

A pesar de la dispersión presentada por los datos experimentales de equilibrio de adsorción de cada uno de los elementos lantánidos, fue posible aplicar los modelos de Langmuir y Freundlich, cuyos valores de los mejores resultados se presentan en la Tabla 12. De acuerdo a estos mejores ajustes, se observa que los elementos cerio y lantano son interpretados de manera más apropiada por la isoterma de adsorción de Langmuir, mientras que para neodimio y praseodimio por Freundlich. Cabe destacar que los resultados de adsorción del elemento samario no se ajustaron a ninguna de estos dos modelos.

4.5.3 Cinética de adsorción de cobre

Para realizar esta experiencia se contactaron lotes de 1 g NPM-LIX 860, dispersas en una mezcla de 100 mL de una solución 0,01 M de NaNO_3 a pH 4,0 con 50 mL de una alimentación 150 mg/L de Cu^{+2} a pH 4,0. Producto de esta mezcla se obtiene un pH inicial o a tiempo de contacto cero de 4,5. En esta experiencia se utilizan tiempos de contactos que varían entre 2 y 60 min. La cantidad de ion cobre adsorbido, expresada como capacidad de carga, se obtuvo mediante la Ecuación 9.

$$q = \frac{V \cdot (C_a - C_e)}{M} \quad (9)$$

Donde q es la cantidad de Cu^{+2} extraído por las NPM-LIX 860 en $\text{mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$; V es el volumen total de reacción del experimento en L; C_a es la concentración del cobre en la solución de alimentación en mg/L; C_e es la concentración de cobre en el refino en mg/L y M es la masa de NPM-LIX 860 en g.

Las capacidades de carga obtenidas para el ion cobre en función del tiempo de contacto se muestran en la Figura 17.

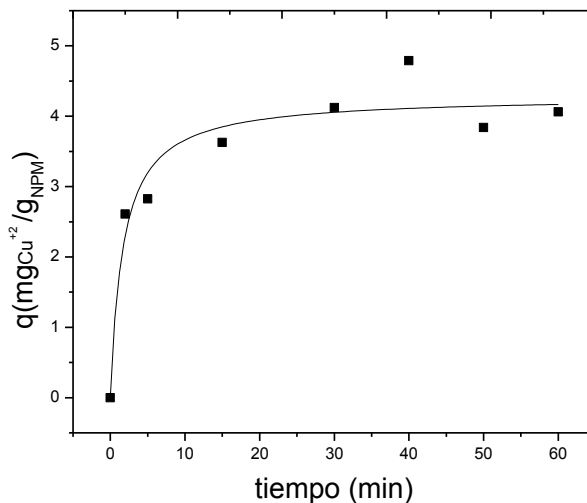


Figura 17. Cinética de adsorción de cobre

En la Figura 17 se observa que las capacidades de carga aumentan a medida que transcurre el tiempo, alcanzando la saturación de la NPM-LIX 860 a los treinta minutos, aproximadamente, tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de adsorción de Cu^{+2} . Las capacidades de carga máxima observadas se encuentran en un rango de 3,7 a 4,7 $\text{mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, aproximadamente. Estas capacidades de carga máxima corresponden entre un 49% a un 63% de extracción.

4.5.3.1 Aplicación de modelos cinéticos

El tratamiento de datos se realizó de acuerdo a la aplicación de los modelos cinéticos de Lagergren y de *pseudo* segundo orden descritos en la sección 4.5.1.1. Los resultados de los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos para el ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 4 y 6 se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros cinéticos y estadísticos de adsorción de Cu^{+2}

Modelo cinético	q_e [$\text{mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$]	k	r^2	χ^2
<i>Pseudo</i> primer orden	4,0	$0,37 \text{ min}^{-1}$	0,90	0,224
<i>Pseudo</i> segundo orden	4,2	$0,25 \text{ mg}_{\text{Cu}^{+2}}/(\text{g}_{\text{NPM}} \cdot \text{min})$	0,99	0,140

Si bien podría considerarse que los datos experimentales se ajustan adecuadamente a ambos modelos cinéticos de *pseudo* orden, con valores de capacidades de carga en el equilibrio similares de 4 y 4,2 $\text{mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, es posible afirmar que el modelo de *pseudo* segundo orden representa de mejor manera los datos experimentales, ya que el valor de r^2 es más cercano a 1 y el valor de χ^2 es menor.

La representación de los datos experimentales de capacidades de carga acorde a la Ecuación 6, se presentan en la Figura 17.

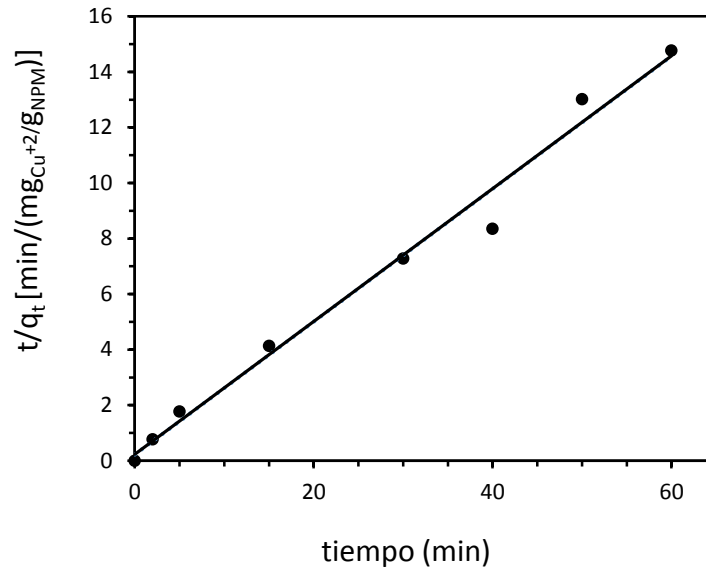


Figura 17. Cinética de *pseudo* segundo orden para adsorción de Cu^{+2}

El modelo cinético de *pseudo* segundo orden indica que el proceso de adsorción depende de las concentraciones del adsorbente NPM-LIX 860, que representa un sitio activo, y del adsorbato Cu^{+2} .

Mediciones del pH de las soluciones de refino muestran una disminución hasta un valor de 3,4, aproximadamente. Dado que la solución de alimentación tenía un valor de pH 4,5, la variación de pH indica la liberación al medio acuoso de iones hidrógeno producto de la reacción de adsorción. Si se compara el comportamiento del extractante LIX 860 con cobre (II) en una reacción de extracción por solventes⁷⁵ con el que se observa en este sistema, donde está adherido a la superficie de las nanopartículas de magnetita, los valores de H^+ liberados al medio acuoso son similares.

4.5.4 Equilibrio de adsorción de cobre

Para realizar esta experiencia se mezclaron lotes de 1 g NPM-LIX 860, dispersas en una fase acuosa producto de la mezcla de 100 mL de una solución 0,01 M de NaNO_3 a pH 4,0 con 50 mL de una alimentación de concentración variable de Cu^{+2} entre 50 y 150 mg/L a pH 4,0. Producto de esta mezcla se obtiene un pH inicial o a tiempo cero de contacto de 4,5. Estos experimentos se realizaron durante 30 min de contacto en todos los casos.

Las capacidades de carga en el equilibrio obtenidas en función de la concentración de alimentación se muestran en la Figura 18.

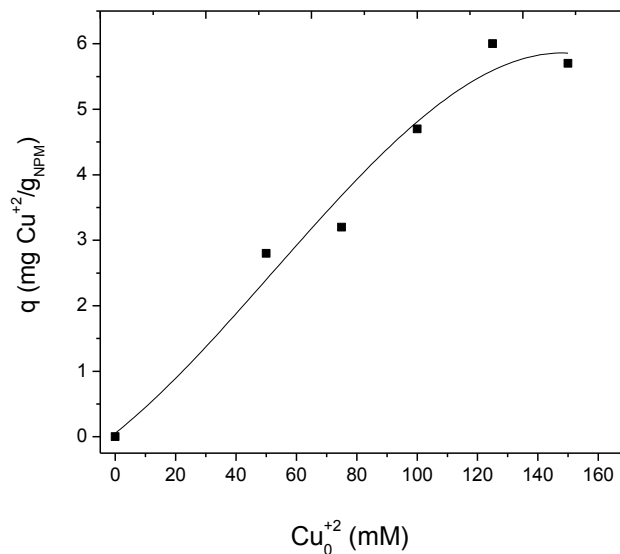


Figura 18. Equilibrio de adsorción de cobre

En la Figura 18 se observa que a medida que aumenta la concentración de cobre en la fase acuosa de alimentación hasta los 120 mg/L, las nanopartículas funcionalizadas no han alcanzado todo su potencial de adsorción, mientras que por sobre este valor se consigue la saturación. Es decir, se han agotado los sitios de adsorción y se logra la capacidad de carga máxima a un valor de $q = 6 \text{ mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, aproximadamente.

4.5.4.1 Aplicación de modelos de equilibrio

Para comprender e interpretar de mejor forma el comportamiento de las nanopartículas como material adsorbente, los datos de capacidad de carga fueron ajustados mediante iteración según los modelos de Langmuir y Freundlich, dados por las ecuaciones 7 y 8, respectivamente. Estos modelos permiten determinar el tipo de adsorción de cobre sobre las NPM-LIX 860, ya sea en monocapa o multicapa, y los parámetros de equilibrio tales como la capacidad de carga máxima y su afinidad por los iones cobre (II). El ajuste de ambos modelos de equilibrio de adsorción se presenta en la Figura 19.

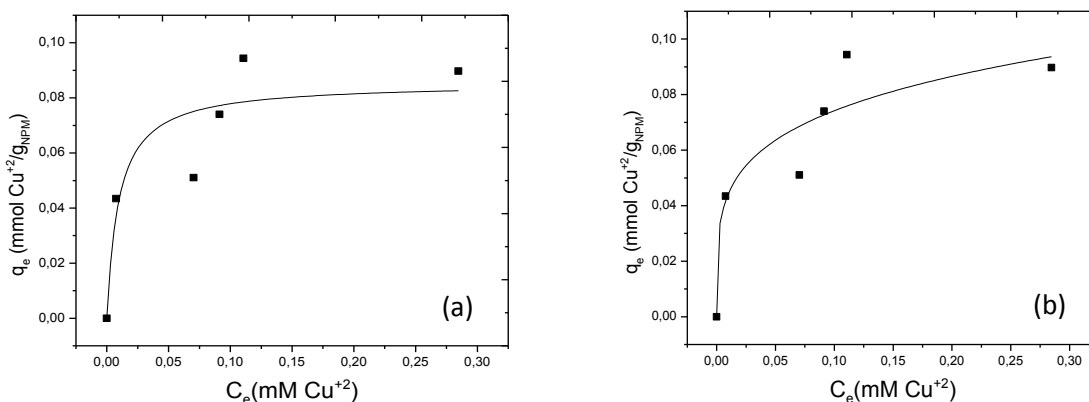


Figura 19. Equilibrio de adsorción de Cu^{+2} ajustado según modelo de Langmuir (a) y Freundlich (b)

Del ajuste de los modelos de equilibrio de adsorción a los datos experimentales se obtienen los parámetros de equilibrio y estadísticos que se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros estadísticos y de equilibrio para los diferentes modelos de adsorción.

Modelo	r^2	χ^2	n	K_L, K_F	q_m
Langmuir	0,814	0,00023	---	103,3 [L/g _{NPM}]	0,085 [mmol _{Cu⁺²} /g _{NPM}]
Freundlich	0,86	0,00016	4,48	0,123 [L/mmol _{Cu⁺²}]	-----

En la Tabla 13 se observa que el mejor ajuste, basado en los parámetros estadísticos, es el de Freundlich (valores de r^2 más cercano a 1 y de χ^2 menor), donde la capacidad de adsorción (K_F) presenta un valor de $0,123 \text{ L/mmol}_{\text{Cu}^{+2}}$ y la intensidad de adsorción (n) de 4,48. Si bien los parámetros estadísticos indican que el modelo que mejor describe el proceso de adsorción es Freundlich, este modelo no entrega información de acuerdo a la capacidad máxima de carga, parámetro importante a la hora de comparar y discutir resultados de adsorción. Sin embargo, los resultados obtenidos utilizando el ajuste de Langmuir dan cuenta de una capacidad de carga máxima de $0,085 \text{ mmol}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, valor concordante con los datos experimentales observados.

Fue posible llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860, y mediante su caracterización se comprobó que efectivamente los extractantes se adhirieron a la superficie de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico. Además, todos los resultados obtenidos de los experimentos de adsorción mediante este estudio permiten dar cumplimiento al principal objetivo planteado. Es así como se logró determinar capacidades de carga máxima de alrededor de $4 \text{ mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ y de $6 \text{ mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$. Si bien los resultados de otros autores, para otras especies, indican valores más altos de capacidad de carga⁶³, esta memoria de título puede ser tomada como base de partida para evaluar alternativas que permitan incrementar dichas capacidades.

5. CONCLUSIONES

A) Con respecto a la obtención de NPM funcionalizadas con CYANEX 272 y LIX 860:

Se obtuvieron Nanopartículas funcionalizadas con los extractantes propuestos mediante el método del *compost*, con buena dispersión y estabilidad en una fase acuosa de NaNO_3 0,01 M a pH 4.

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante las técnicas SEM, TEM, TGA, FT-IR y VSM, determinando una morfología de tendencia esférica y de 10 nm de diámetro, aproximadamente, mientras que el porcentaje en masa de recubrimiento orgánico sobre las nanopartículas fue cercano al 20%. Además, se confirmó la presencia de los enlaces químicos propios del oleato quimiadsorbido y de los extractantes CYANEX 272 y LIX 860 adheridos a la superficie de las nanopartículas, indicando el recubrimiento efectivo de ellas. Mediante la obtención de las curvas de histéresis y de los valores de saturación magnética de las nanopartículas funcionalizadas, se comprobó el carácter superparamagnético y su respuesta adecuada a un campo magnético ejercido por un imán externo.

B) Con respecto a la adsorción de iones lantánidos livianos y cobre con las nanopartículas funcionalizadas:

El estudio de la capacidad de NPM-CYANEX 272 como material adsorbente con los iones lantánidos livianos determinó que es posible alcanzar capacidades de carga máxima de $4 \text{ mg}_{\text{Ln}^{+3}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, aproximadamente. Además, que el modelo cinético de *pseudo* segundo orden representa de mejor manera los datos experimentales observados de adsorción en el tiempo. Con respecto al equilibrio de adsorción se obtuvo que los elementos cerio y lantano son interpretados de manera más apropiada por la isoterma de adsorción de Langmuir, mientras que para neodimio y praseodimio por Freundlich.

En relación con la capacidad de NPM-LIX 860 como material adsorbente con los iones cobre se estableció que se alcanza una capacidad de carga máxima de $6 \text{ mg}_{\text{Cu}^{+2}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, aproximadamente, y que el modelo cinético de *pseudo* segundo orden representa en mejor medida los datos experimentales obtenidos. Además, los resultados de los ajustes con los modelos de equilibrio de adsorción de Langmuir y Freundlich no permiten identificar de manera clara el tipo de adsorción llevado a cabo en estas nanopartículas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1 V.S. Sastri, J.C. Büzli, V. Ramachandro Rao, G.V.S. Rayudu, J. Perumareddi. (2003), "Modern Apects of Rare Eaths and their Complexes", Paises bajos, Elsevier B.V., 5p.
- 2 C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. (2006). *Quimica Inorganica*, 2^{da} Edicion. Madrid, Pearson Educación, 741p.
- 3 REE Hanbook: [en línea], <http://www.reehandbook.com/definition.html> [consulta: 25 agosto 2015].
- 4 Porcher P., Sáez Puche R., Maestro P., Cascales C., "Tierras raras: materiales avanzados", *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, ISSN 1575-3417, Nº 4:11-26, (2000).
- 5 Jiang Y., Shibayama A., Liu K., Fujita T., "A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass", *Hydrometallurgy*, 76(1-2): 1-9, (2005).
- 6 Saito T., "Magnetic properties of anisotropic Sm–Fe–N bulk magnets produced by spark plasma sintering method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(13): 1893-1897, (2008).
- 7 Zhang W.Y., Stoica M., Eckert J., Yu P., Jiang J.Z., "Preparation of bulk Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B nanocomposite magnets with high rare earth content", *Intermetallics*, 16(3): 341-344, (2008).
- 8 United States Environmental Protection Agency, Rare Earth Element: A review of Production, Processing, Recycling, and Assocaited Environmental Issues.(2012). p. 2-6.
- 9 Z. Hou., Y. Wakatsuki., "Avances recientes en catalizadores organolantánidos para polimerización". *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 231, p. 1-5. (2002)
- 10 Xiaoqin Z., Qudong W., Yizhen L., Yanping Z., Wenjiang D., Yunhu Z., "Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, 112(1): 17-23, (2001).
- 11 Gao L., Chen R., Han E. H., "Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2): 379-384, (2009).
- 12 Massari, S., Ruberti M., Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36–43. (2013).

-
- 13 Hong, F. Rare Earth: Production, Trade and Demand. *Journal of Iron and Steel Research International*, 13(SUPPL. 1), 33–38. (2006)
 - 14 Chen Z., Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 29(1), 1–6. (2011).
 - 15 United States Environmental Protection Agency, Rare Earth Element: A review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues.(2012). p. 2-9.
 - 16 Sernageomin. 2015. Tierras Raras destacan como resultado del primer Mapa Geoquímico de Chile. [en línea] Noticias Sernageomin. 25 de mayo, 2015. <http://www.sernageomin.cl/detalle-noticia.php?idNoticia=135>. [consulta: 26 agosto 2015].
 - 17 Servicio Nacional de Geología y Minería. CATASTRO NACIONAL DE DEPÓSITOS DE RELAVE, Depósitos Activos y No Activos. (2015).p. 7-59.
 - 18 James S. Fritz, Richard G.G., “Separation of rare earth from other metal ions by Anion Exchange”, *Analytical Chemistry*, 36(6):1095-1097, (1964).
 - 19 LIAO Chun-fa, JIAO Yun-fen, LIANG Yong, “Adsorption-extraction mechanism of heavy rare earth by Cyanex272-P507 impregnated resin”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(8):1511-1516, (2010).
 - 20 Alguacil, F. J., Rodríguez F. Procesos de separación de las tierras raras. *Revista de Metalurgia*, 33(3), 187–196. (1997).
 - 21 Alguacil, F. J., La recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis: hacia el siglo XXI. *Revista de Metalurgia*, 34(6), 499–506. (1998).
 - 22 Tian M., Song N., Wang D., Quan X., Jia Q., Lia W., Lin L., “Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements”, *Hydrometallurgy*, 111-112: 109113,(2012).
 - 23 Li, Z., Smith, K. H., Stevens, G. W., “The use of environmentally sustainable bio-derived solvents in solvent extraction applications—a review”. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 1–6. (2015).
 - 24 Ritcey, G. M. Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future. *Tsinghua Science and Technology*, 11(2), 137–152. (2006).
 - 25 Swain, B., Otu E. O., “Competitive extraction of lanthanides by solvent extraction using Cyanex 272: Analysis, classification and mechanism”. *Separation and Purification Technology*, 83(1), 82–90. (2011).

-
- 26 Nianxin Fu, Mikiya Tanaka, "Modeling of the Equilibria of Yttrium (III) and Europium (III) Solvent Extraction from Nitric Acid with PC-88A". *Materials Transactions*, 47(1):136-142. (2006).
 - 27 Flett, D. S., "Solvent extraction in hydrometallurgy : the role of organophosphorus extractants". *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 2426–2438. (2005).
 - 28 Yoshizuka K., Arita H., Baba Y., "Equilibria of Solvent Extraction of Copper (II) with 5-Dodecylsalicylaldoxime". *Hidrometallurgy*, 23, 247–261. (1990).
 - 29 Karnib M., Kabbani A., Holail H., Olama Z., "Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite". *Energy Procedia*, 50, 113–120. (2014).
 - 30 Afkhami A., Saber-Tehrani M., Bagheri H., "Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine". *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 836–844. (2010).
 - 31 Fotoohi B., Mercier L., Recovery of precious metals from ammoniacal thiosulfate solutions by hybrid mesoporous silica: 1-Factors affecting gold adsorption. *Separation and Purification Technology*, 127, 84–96. (2014).
 - 32 Kumar K.Y., Muralidhara H.B., Nayaka Y.A., Balasubramanyam J., Hanumanthappa H., "Low-Cost Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles and Their Application in Adsorption of Commercial Dye and Heavy Metal Ion in Aqueous Solution". *Powder Technology*, 246, 125-136. (2013).
 - 33 Glatstein D. A., Francisca F. M., "Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite". *Applied Clay Science*, 118, 61–67. (2015).
 - 34 Lin S., Wei W., Wu X., Zhou T., Mao J., Yun Y., "Selective recovery of Pd(II) from extremely acidic solution using ion-imprinted chitosan fiber: Adsorption performance and mechanisms". *Journal of Hazardous Materials*, 299, 10–17. (2015).
 - 35 Wei W., Kim S., Song M., Bediako J. K., Yun Y., "Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–7. (2015).
 - 36 Zhang Y., Yan W., Sun Z., Pan C., Mi X., Zhao G., Gao J., "Fabrication of porous zeolite/chitosan monoliths and their applications for drug release and metal ions adsorption". *Carbohydrate Polymers*, 117, 657–65. (2015).
 - 37 Rao C. N. R., Muller A., Cheetham A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis and Applications*. Weinheim. Wiley-VCH, 1p.

-
- 38 Somorjai G. A., Li Y. (2010). Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. 2nd edition. Weinheim, Wiley-VCH, 5p.
- 39 Wilcoxon J. P., Abrams B. L., "Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters". *Chemical Society Reviews*, 35, 1162–1194. (2006).
- 40 MacKenzie J. D., Bescher E. P., "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel". *Process Accounts of Chemical Research*, 40, 810–818. (2007).
- 41 Kwon S. G., T. Hyeon., "Colloidal chemical synthesis and formation kinetics of uniformly sized nanocrystals of metals, oxides, and chalcogenides". *Accounts of Chemical Research*, 41, 1696–1709. (2008).
- 42 Thomas J. M., Raja R., "The advantages and future potential of single-site heterogeneous catalysts". *Topics in Catalysis*, 40, 3–17. (2006).
- 43 Mahdavian A. R., Mirrahimi M. A. S., "Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification". *Chemical Engineering Journal*, 159, 264–271. (2010).
- 44 Ying J., Lee R. M., Williams P. S., Jeffrey J. C., Sherif S. F., Brian B., Maciej Z., "Blood progenitor cell separation from clinical leukapheresis product by magnetic nanoparticle binding and magnetophoresis". *Biotechnology & Bioengineering*, 96, 1139–1154. (2007).
- 45 Lee J., Jun Y., Yeon S., Shin J., Dual-Mode Nanoparticle Probes for High-Performance Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging of Neuroblastoma, *Angewandte Chemie*, International Edition 45, 48, 8160-8162. (2006).
- 46 Tobias N., Bernhard S., Heinrich H., Margarete H., Brigitte V. R., "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 483–496. (2005).
- 47 H. Gu, K. Xu, C. Xu, B. Xu, "Biofunctional magnetic nanoparticles for protein separation and pathogen detection". *Chemical Communications*, 9, 941–949. (2006).
- 48 Akira I., Kouji T., Kazuyoshi K., Masashige S., Hiroyuki H., Kazuhiko M., Toshiaki S., Takeshi K., "Tumor regression by combined immunotherapy and hyperthermia using magnetic nanoparticles in an experimental subcutaneous murine melanoma". *Cancer Science*, 94, 3308–313. (2003).
- 49 Jha D., Shameem M., Patel A., Kostka A., Schneider P., Erbe A., "Simple synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles as highly efficient contrast agent". *Materials Letters*, 95, 186–189. (2013).

-
- 50 Fleet E. M. (1981). The structure of magnetite. *Acta Crystallography*, B.37, 917-920.
- 51 Cao X., Zhang B., Zhao F., Lingyun Feng L., "Synthesis and Properties of MPEG-Coated Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles". *Journal of Nanomaterials*, 2-6. (2012).
- 52 N. Spaldin. (2003). *Magnetic Materials. Fundamentals and device applications*. First Ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 141p.
- 53 Burks T., Uheida A., Saleemi M., Eita M., Toprak M. S., Muhammed M., "Removal of Chromium (VI) Using Surface Modified Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles". *Separation Science and Technology*, 48, 1243-51. (2013).
- 54 Baohui Z., Nan M., Dongbei W., Yanhong S., Wenjun L., "Synergistic Extraction and Selective Removal of Cu^{+2} from Aqueous Solution Using Magnetic Nanoparticles Coated with Mixtures of Sodium Oleate and Saponified 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 11698-05. (2011).
- 55 Aliakbari M., Saberyan K., Noaparast M., Abdollahi H., Akcil A., "Separation of hafnium and zirconium using TBP modified ferromagnetic nanoparticles: Effects of acid and metals concentrations". *Hydrometallurgy*, 146, 72-75. (2014).
- 56 V. M. Ivanov, N. V. E., "Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements". *Journal of Analytical Chemistry* 56(6): 519-523, (2001).
- 57 Shete P. B., Patil R. M., Tiwale B. M., Pawar S. H., "Water dispersible oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles for biomedical applications". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377:406-410. (2015).
- 58 Wu W., He Q., Jiang C., "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies". *Nanoscale Research Letters*, 3(11):397-415. (2008).
- 59 Zhang L., He R., Gu H. C., "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles". *Applied Surface Science*, 253(5):2611-2617. (2006).
- 60 Araújo-Neto R. P., Silva-Freitas E. L., Carvalho J. F., Pontes T. R. F., Silva K. L., Damasceno I. H. M., Carriço A. S., "Monodisperse sodium oleate coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 364:72-79. (2014).
- 61 Gaete C, José, Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM) recubiertas con extractantes órgano fosforados y evaluación de su efectividad para la extracción de los metales lantánidos, Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile,(2014),34p.

-
- 62 Mahdavi M., Ahmad M. B., Haron M. J., Namvar F., Nadi B., Rahman M. Z. A., Amin J., "Synthesis, surface modification and characterization of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications". *Molecules* (Basel, Switzerland), 18(7): 7533–48. (2013).
- 63 Basualto C., Gaete J., Molina L., Valenzuela F., Yañez C., Marco J. F., "Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants". *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3): 1-9. (2015).
- 64 Levine, Ira N. (2004). Físicoquímica. 5^{ta} edición, volumen 2. Madrid, McGraw-Hill. 515p
- 65 Molina C, Lorena, Transferencia de lantano(III), cerio(III), praseodimio(III) y neodimio(III) a través de membranas líquidas emulsificadas utilizando CYANEX 272 como agente transportador, Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile, (2012), 29p.
- 66 Navarro P., Vargas C., "Estabilidad química de reactivos de extracción por solvente de cobre del tipo hidroxioxima bajo diferentes condiciones operacionales". *FIGMMG*, 12(23): 88–96. (2009).
- 67 Henk G. M., Gabriel M. H. (2014). *Particulate Products: Tailoring properties for optimal performance*. Londres, Springer. 21p.
- 68 Basualto Carlos; F. Valenzuela; L. Molina; J.P. Muñoz; E. Fuentes; J. Sapag, "Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants". *J. Chil. Chem. Soc*, 2, 1785–1789. (2013).
- 69 Yang K., Peng H., Wen Y., Li N., "Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles". *Applied Surface Science*, 256(10):3093–3097. (2010).
- 70 Gaete C, José, Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM) recubiertas con extractantes órgano fosforados y evaluación de su efectividad para la extracción de los metales lantánidos, Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile, (2014), 47p.
- 71 Lissi Eduardo, Físico Química 2: Físico Química de Interfases, Apuntes de Físico Química 2 semestre primavera, Biblioteca Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas Universidad de Chile, 60-80.
- 72 Ho, Y. "Review of second-order models for adsorption systems". *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 681–689. (2006).
- 73 Levine, Ira N. (2004). Físicoquímica. 5^{ta} edición, volumen 1. Madrid, McGraw-Hill. 467p.

-
- 74 Behnajady M. A., Bimeghdar S., "Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI)". *Chemical Engineering Journal*, 239:105–113. (2014).
- 75 Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag-Hagar J., "Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane", *Minerals Engineering*. 18, 1224-1232. (2005).