

**DESARROLLO DE UN SISTEMA
MODULAR DE MEMBRANAS LÍQUIDAS
PARA LA SEPARACIÓN Y
DETERMINACIÓN DE LANTÁNIDOS,
UTILIZANDO EL ÁCIDO DI(2-ETILHEXIL)
FOSFÓRICO COMO TRANSPORTADOR**



GABRIEL MIGUEL CARA FLORES

2013



*DEPARTAMENT DE QUÍMICA
FACULTAT DE CIÈNCIES
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA*



Desarrollo de un sistema modular de membranas líquidas para la separación y determinación de lantánidos, utilizando el ácido di(2-etilhexil) fosfórico como transportador

Gabriel Miguel Cara Flores

Tesis Doctoral

Programa de doctorat en Química

**Directores: María Muñoz Tapia
Manuel Valiente Malmagro**

*Departament de Química
Facultat de Ciències*

Año 2013

Memoria presentada para aspirar al grado de doctor por Gabriel Miguel Cara Flores

Gabriel Miguel Cara Flores

Visto bueno de los directores

María Muñoz Tapia

Manuel Valiente Malmagro

Bellaterra (Cerdanyola del Vallès, Barcelona), 23 de Abril de 2013.

El presente trabajo se ha realizado gracias a la financiación de los siguientes proyectos de investigación:

- “Desarrollo de un sistema modular de membranas líquidas en el pretratamiento en continuo de muestras para análisis mediante la técnica de ICP (Inductive Coupled Plasma)”. Proyecto de estímulo a la transferencia de resultados de investigación (PETRI). *Applied Research Laboratories, ARL. Unitat de Química Analítica, UAB. PETRI 89-0206, 1991-1993.*
- “Desarrollo de nuevos materiales en técnicas de separación. Membranas líquidas y materiales cromatográficos”. Programa de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CICYT). MAT93-0321-C03-01, 1993-1996.
- “Membranas líquidas o pertracción líquida, una técnica emergente de separación”. *Commission of the European Communities; S & T Cooperation with Central and Eastern European Countries, Copernicus Network Contract. CIPA-CT92-4015, 1993-1996.*

Así mismo la realización de este trabajo ha sido posible gracias a la concesión por parte de la *Generalitat de Catalunya, Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica, CIRIT*, de una beca de formación de personal investigador en áreas prioritarias del *Pla de Recerca*, dentro del programa de Química Fina. Referencia: 1993FI90054. Así mismo, la realización de parte de este trabajo, realizado en una estancia de seis meses en la *Slovenská Technická Univerzita v Bratislave* bajo la dirección del profesor Štefan Schlosser, fue posible gracias a la concesión de una bolsa de viaje por parte del *Comissionat per a Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya*.

Una vez que se da por terminado un proyecto de la envergadura de una tesis doctoral es cuando intentas recordar quién te dio alientos y te ayudó para hacer posible este trabajo, no es justo que alguien no se sienta aludido y se sienta ofendido, a veces la memoria no te permite recordar todos los buenos y malos momentos vividos en estos años.

Quisiera empezar agradeciendo a la Dra. María Muñoz el constante seguimiento y aliento para poder terminar con el presente proyecto.

Quisiera agradecer al Dr. Manuel Valiente la oportunidad que me dio hace ya algunos años para adentrarme en el mundo de las membranas líquidas y soportarme tantos años en sus laboratorios.

No podría olvidar las enseñanzas del Dr. Aleš Hrdlička (D.E.P.) de la Universidad Masaryk, Brno (Republica Checa), por su estimulante y decisiva instrucción de las técnicas de cromatografía líquida y tratamiento de muestras.

Especialmente quisiera agradecer al Dr. Ing. Štefan Schlosser de la *Slovak University of Technology*, Bratislava (Republica Eslovaca), su sabiduría para enfrentar los problemas como un todo y conseguir desarrollar una idea sin importar que elementos se tengan que utilizar, así como la oportunidad de trabajar en un país tan diferente al mío.

Comenzar a trabajar en un grupo humano ya formado siempre es una tarea difícil, siempre serás el benjamín; quisiera agradecer a Sergi, Carlos, Ricard y Cristina el esfuerzo realizado para entender mi español tan marcadamente murciano.

También quisiera agradecer al Dr. Lluís Eek su apoyo para que no desatendiera el presente proyecto a pesar de haber abandonado la universidad antes de acabar mis estudios de tesis.

Me gustaría mencionar a todas las personas que han hecho posible tener una estancia agradable durante los años pasados en la Unidad de Química Analítica de la UAB y que de una manera u otra contribuyeron a la realización de este trabajo; son muchos los investigadores que se unieron al grupo de trabajo a lo largo del tiempo y no quisiera dejar de mencionar a ninguno de ellos.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer el decisivo empeño en acabar y la ayuda para corregir este trabajo realizado por Mar Abad.

Gabriel Miguel Cara Flores

A mis Padres

A mi familia, sin la que nada de esto tendría importancia



Índice

Abreviaturas.....	16
Summary.....	19
1. Los lantánidos. Análisis y separación.	23
1.1. Introducción.....	23
1.2. Los elementos lantánidos.	24
1.3. Producción de Tierras Raras.	28
1.4. Importancia estratégica de los lantánidos.....	35
1.5. Aplicaciones de las tierras raras.	37
1.6. Ciclo de vida de las tierras raras.	42
1.7. Determinación de Lantánidos.....	45
1.7.1. Análisis clásico. Gravimetría.	45
1.7.2. Análisis clásico. Volumetrías de formación de complejos.	46
1.7.3. Análisis instrumental. Espectrofotometrías.....	50
1.7.4. Análisis instrumental. Espectroscopia atómica.....	53
1.7.5. Otras técnicas de análisis.	57
1.8. Separación de mezclas de especies químicas por extracción. Membranas líquidas.....	57
1.8.1. Mecanismos de transporte en membranas líquidas.....	59
1.8.2. Tipos de membranas líquidas.....	61
1.9. Extracción de lantánidos.....	65
1.9.1. Extractantes solvatantes.	66
1.9.2. Extractantes de amina.....	67
1.9.3. Extractantes ácidos.....	68
1.9.4. Éteres corona.....	70
1.9.5. Líquidos iónicos.	71

1.9.6. Efecto sinérgico.	72
1.10. Objetivos.	73
1.11. Bibliografía.	74
2. Estudio cinético del transporte de lantánidos a través de membranas líquidas de volumen.	93
2.1. Introducción.	93
2.2. Parte Experimental.	97
2.2.1. Reactivos y disoluciones.	97
2.2.2. Aparatos.	99
2.3. Técnicas de análisis utilizadas.	99
2.4. Procedimiento experimental	100
2.4.1. Sistema químico.	100
2.4.2. Equilibrio de distribución líquido líquido.	101
2.4.3. Estudio del sistema de membrana líquida de volumen.	101
2.5. Resultados y discusión.	104
2.5.1. Extracción líquido líquido. Coeficiente de distribución.	104
2.5.2. Membrana líquida de volumen. Modelo cinético de transporte.	107
2.5.3. Factores que influyen en el transporte de lantánidos en el sistema estudiado.	113
2.5.4. Comparación de la cinética de extracción de lantánidos ligeros y pesados.	131
2.5.5. Precipitado en la interfase de la disolución de carga.	135
2.6. Bibliografía	139
3. Separación de lantánidos mediante un módulo de membrana líquida soportada en fibra hueca, HFSLM.	147
3.1. Introducción.	147
3.2. Parte Experimental	151

3.2.1. Reactivos y disoluciones	151
3.2.2. Aparatos y complementos.....	153
3.3. Técnicas de análisis utilizadas.....	154
3.3.1. Análisis por inyección en flujo, FIA.....	154
3.3.2. Cromatografía líquida de alta eficacia, HPLC.	155
3.4. Procedimiento experimental	155
3.4.1. Diseño y construcción del módulo de fibra hueca.....	155
3.5. Resultados y discusión	159
3.5.1. Membrana líquida soportada en fibra hueca, HFSLM.	159
3.6. Bibliografía	172
4. Sistema concentrador para la determinación en línea de bajas concentraciones de neodimio	177
4.1. Introducción.....	177
4.2. Parte Experimental	179
4.2.1. Reactivos y disoluciones	179
4.3. Técnicas de análisis utilizadas.....	181
4.3.1. Análisis por inyección en flujo (FIA).	181
4.4. Procedimiento experimental	182
4.5. Resultados y discusión	184
4.5.1. Optimización del módulo de fibra hueca, HFM.....	184
4.5.2. Valor de pH de la muestra.....	187
4.5.3. Influencia de la concentración de D2EHPA en la membrana líquida soportada.....	188
4.5.4. Caudal en el módulo de fibra hueca.....	190
4.5.5. Influencia de la longitud del módulo.....	191
4.5.6. Calibración del sistema.....	193

4.5.7.	Análisis de mezclas de neodimio con otros metales.....	195
4.6.	Bibliografía	199
5.	Determinación de tierras raras	203
5.1.	Introducción.....	203
5.2.	Parte Experimental	205
5.2.1.	Reactivos y disoluciones	205
5.2.2.	Aparatos	208
5.3.	Técnicas de análisis utilizadas.....	209
5.3.1.	Análisis por inyección en flujo, FIA.....	209
5.3.2.	Cromatografía líquida de alta eficacia, HPLC.	212
5.3.3.	Espectroscopia de emisión atómica en Plasma de Acoplamiento Inducido, ICP-AES.	214
5.4.	Procedimiento experimental	215
5.4.1.	Determinación espectrofotométrica de tierras raras, FIA.	215
5.4.2.	Disgregación y disolución de una muestra natural de óxidos de lantánidos.	222
5.4.3.	Determinación de mezclas de tierras raras mediante cromatografía de fase inversa, HPLC.....	224
5.4.4.	Determinación espectroscópica de tierras raras, ICP.	226
5.5.	Resultados y discusión	226
5.5.1.	Determinación de tierras raras.....	226
5.6.	Bibliografía	240
6.	Módulo de membrana líquida contenida	245
6.1.	Introducción.....	245
6.2.	Parte Experimental	252
6.2.1.	Reactivos y disoluciones	252

6.2.2. Aparatos	253
6.3. Técnicas de análisis utilizadas.....	254
6.4. Procedimiento experimental	254
6.4.1. Sistema químico	254
6.4.2. Estudio del sistema de membrana líquida contenida	255
6.5. Resultados y discusión	261
6.5.1. Membrana líquida contenida	261
6.6. Bibliografía	272
7. Conclusiones.....	279

Abreviaturas

AEC	Comisión para la energía atómica de los EE.UU.
A	Área
AA	Tamaño estándar de pila tipo LR06
AAA	Tamaños estándar de pila tipo LR03
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
β	Constante de equilibrio
BLM	Membrana líquida de volumen
C	Concentración
CMPO	Óxido de octil(fenil)-N,N,diisobutilcarbamoilmetil fosfina
CPA-m-NO ₂	Clorofosfonazo-m-NO ₂
CPApC	Clorofosfonazo-p-Cl ₂
CPB	Bromuro de 1-hexadecilpiridinio
CTMAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
D	Coeficiente de distribución
D2EHPA	Ácido di-2etilhexil fosfórico
DB18C6	Dibenzo-18-corona-6
DB24C8	Dibenzo-24-corona-8
DBBP	Dibutilfosfonato
DBC-CPA	Ácido 2-(4-cloro-2-fosfonofenilazo)-7-(2,6-dibromo-4-clorofenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftalen disulfónico
DBMCSA	Dibromo-p-metil-clorosulfonazo
DCP	Plasma de corriente directa
DDS	Dodecilsulfato sódico
D_{fibra}	Diámetro de la fibra
DHN	2,3-naftalendiol
ΔP	Diferencia de presión
DP-10R	Ácido diisodecil fosfórico
ΔP_{crt}	Presión de ruptura
DS_{max}	Dispersión de la señal en un sistema FIA
DTPA	Dietilentriaminapentaacetato
ε	Porosidad
EDTA	Ácido etilendiaminotetracético
ε_{λ}	Absortividad molar
ELM	Membrana líquida de emulsión o tensoactiva
ESI-MS	Espectrometría de masas con fuente iónica
ETA-AAS	Espectroscopia de absorción atómica electrotérmica
EtOH	Alcohol etílico
Φ	Fracción de empaquetamiento de un módulo relleno de fibras huecas
FIA	Análisis por inyección en flujo
Γ	Concentración reducida
γ_{AO}	Tensión superficial del sistema orgánico acuoso
GD-OES	Descarga luminiscente-espectroscopia de emisión óptica

h	Altura
η	Viscosidad dinámica
HFM	Módulo de fibra hueca
HFSLM	Membrana líquida soportada en fibra hueca
HIBA	Ácido α -hidroxibutírico
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
HQ	Ácido 8-hidroxiquinolina
I	Fuerza iónica
ICP	Plasma de acoplamiento inducido
ICP-AES	ICP-espectroscopia de emisión atómica
ICP-MS	ICP-espectroscopia de masas
ICP-OES	ICP-espectroscopia de emisión óptica
ICP-TOFMS	ICP-espectroscopia de masas de tiempo de vuelo
J	Densidad de flujo
\mathcal{D}_{media}	Velocidad media lineal
K	Constante de velocidad
K_p	Coefficiente global de transferencia de masa
L	Longitud
l_e	Grosor efectivo de la membrana líquida contenida en un módulo de fibras huecas
LM	Membrana líquida
M2EHPA	Ácido mono-2-etilhexil fosfórico
MPT-AES	Plasma inducido por microondas-espectroscopia de emisión atómica
NAA	Análisis por activación de neutrones
Nd:YAG	Granate ytrio aluminio y neodimio
NdFeB	Aleación de neodimio, hierro y boro
NiMH	Batería de níquel metal hidruro
NORM	Material radiactivo de origen natural
OMC	Organización mundial del comercio
OPPA	Ácido octilfenilfosfórico
P	Presión
P^*	Permeabilidad, cociente entre el flujo y la concentración de la especie de interés
PAN	1-(2-piridylazo)-2-naftol
PAR	4-(2-piridilazo)resorcinol
PIM	Membrana de inclusión polimérica
pm	picómetros
PTFE	Politetrafluoroetileno, conocido como Teflón®
PVDF	polifluoruro de vinilideno
Q	Caudal
Θ_c	Angulo de contacto
Θ_{eff}	Angulo de contacto efectivo
r_c	Radio del poro
RECl ₃	Cloruros de tierras raras
RECo ₅	Aleación de tierras raras y cobalto

ABREVIATURAS

REE	Elementos del grupo de las tierras raras
RTIL	Líquido iónico a temperatura ambiente
σ	Desviación estándar
SLM	Membrana líquida soportada
SmCo	Aleación de samario y cobalto
SSEEC	Enfriamiento de estado sólido energéticamente eficiente
t	Tiempo
TBP	Tri-n-butil fosfato
TCCPA	Tricloro-clorofosfonazo
TOPO	Óxido de tri-n-butilfosfina
TREO	Contenido total de óxidos de tierras raras
U	Suma de los cuadrados de las diferencias entre un valor calculado y experimental
V	Volumen
W	Anchura de pico
XO	Naranja de xilenol
Yb:YAG	Granate ytrio aluminio e yterbio

En la presente memoria se ha utilizado el sistema internacional de medida en lo posible, siendo representado por ejemplo revoluciones, rpm, como min^{-1} y concentración molar, M, como $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Summary

The lanthanides are a fascinating group of metals, with very similar chemical properties. Even if it is not possible to find them as main constituents of products used on a daily basis, they are behind all the technological revolution of the nowadays electronic miniaturization. Due to the similarity of their chemical properties and the processes of formation of their ores, separation of these elements has constituted a great challenge since its discovery. Our work focuses on the search for methods of separation using the liquid-liquid extraction in a polymeric support in tubular form. As representative of the lanthanides neodymium and D2EHPA as extraction agent is chosen.

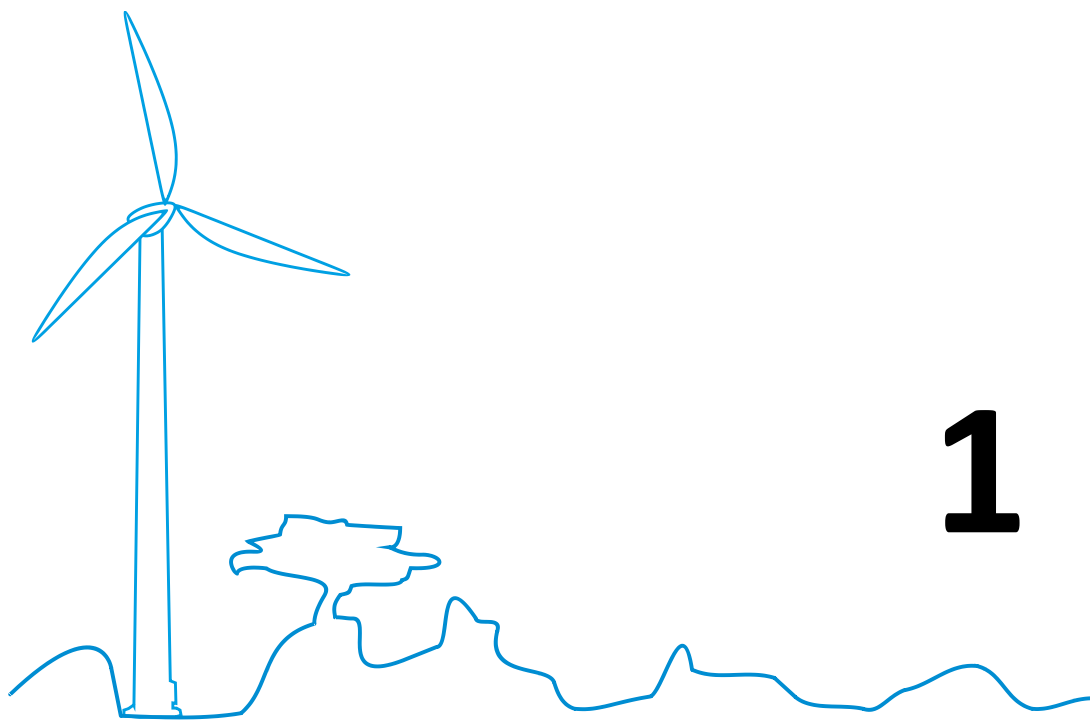
We study the parameters influencing the kinetics of extraction using a bulk liquid membrane. The speed constants of the transport through the liquid membrane of neodymium and holmium are calculated. It is discussed the influence of the pH, the initial concentration of metal and the presence of a buffer substance in feed solution that then will be applied in the different configurations of liquid membrane studied.

It is developed a glass and PVDF module with a hollow fibre supported liquid membrane inside. It is used to achieve the concentration of neodymium and its separation from holmium. The hydrodynamic characteristics of the system are analyzed to maximize transport using the permeability as a parameter of the transport of metal tracking. It is found that, for the same linear speed, transport is favoured when metal goes from the lumen towards the shell of the hollow fibre. It is observed, that in the chemical conditions studied, neodymium is actually transported while the holmium is retained in the liquid membrane.

With the previous parameters an in line concentrator module is developed for determining small amounts of neodymium with a FIA system. It employs the same side of the supported liquid membrane to carry out extraction and re-extraction phenomena. It reaches limits of detection of the order of 100 times attributable to the system determination limits itself only. It is possible to determine neodymium in the presence of heavy lanthanides and some elements like calcium, nickel, zinc, copper and magnesium which are also commonly extracted with D2EHPA. It is not possible to do so with iron and the light lanthanides group that present a very high interference.

Two methods of analysis were used to evaluate the concentration of metal in aqueous solutions. On the one hand a FIA system with a colorimetric method with Arsenazo III that allows the analysis of samples with a very different pH between them, thanks to the use of a buffer neutralization channel. On the other hand an HPLC system with a column dynamically modified with DDS and using a reversed phase with HIBA, which allows the analysis individual lanthanide elements in samples containing all of them. That is applied to the analysis of real samples of bastnasite ore.

It is developed a glass module with a bulk liquid membrane, contained in a hollow fibre, which allows the concentration and continuous separation of rare earths using D2EHPA as extracting agent. It is achieved the effective recovery in a high degree of neodymium even with short contact times. The separation of the different lanthanides is not possible under the conditions studied.



LOS LANTÁNIDOS. ANÁLISIS Y SEPARACIÓN

1. Los lantánidos. Análisis y separación.

1.1. INTRODUCCIÓN.

La presente memoria está enfocada a los métodos de análisis y de separación de los elementos del grupo de los lantánidos. La primera polémica procede de la misma denominación del grupo. Se ha establecido por la IUPAC que los lantánidos lo constituyen los elementos lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio, mientras que metales de tierras raras comprende escandio, itrio y los lantánidos.¹ Sin embargo el hecho de incluir al escandio dentro del grupo de las tierras raras crea bastante controversia y no se suele encontrar mencionado cuando en la literatura se buscan entradas para el termino tierras raras o metales de tierras raras; el escandio tiene unas propiedades químicas muy diferentes al resto del grupo y no suele aparecer junto a lantánidos en los minerales más usuales de éstos. El término más popular de tierras raras queda para la mayoría de los autores como una mención en realidad de los lantánidos y del itrio.²

Estos metales están considerados por algunos autores como el oro verde³ que podría resolver algunos de los problemas medioambientales del planeta creados por el hombre, necesitado de una energía limpia y barata, y representan el tránsito de una era basada en el petróleo a una nueva era de la energía. La revolución industrial utilizó el carbón para su desarrollo inicial, lo que creó una primera explosión demográfica de los países occidentales; el tránsito al petróleo significó una mejora de las condiciones ambientales y de trabajo de la vieja Europa, pero su extensión al resto del planeta ha significado que los niveles de dióxido de carbono de la atmósfera hayan crecido a niveles nunca registrados. Es necesario, por lo tanto, un nuevo cambio en las tecnologías de obtención de energía. En este sentido, cinco tierras raras (disprosio, terbio, europio, neodimio e itrio) se utilizan en los imanes de los aerogeneradores y de los coches eléctricos o en el fósforo contenido en las bombillas de bajo consumo. Estos cinco elementos podrían ser críticos a corto plazo, incluso antes de 2015.^{4,5}

1.2. LOS ELEMENTOS LANTÁNIDOS.

Los elementos englobados en los lantánidos conforman el grupo natural más numeroso que se encuentra dentro de la tabla periódica. Su denominación más popular de tierras raras procede de una traducción no muy ajustada de su denominación en inglés, *Rare Earth*, literalmente minerales escasos. Cuando empezaron a describirse a finales del siglo XVIII, siempre se encontraban en minerales complejos y se separaban como óxidos, y en aquella época se denominaba tierras a los minerales. A pesar de lo que parece indicar el nombre del grupo, muchos de ellos no son difíciles de encontrar, siendo al contrario más numerosos que la mayoría de metales comunes. En vez de encontrarse concentrados en depósitos grandes, se encuentran dispersos en pequeñas cantidades. El nombre alude más bien al escaso conocimiento que parece haber sobre ellos. El más escaso del grupo es, aproximadamente, 200 veces más abundante que el oro. Sin embargo, los yacimientos que merezcan la pena explotar por su concentración son muy escasos y localizados en zonas remotas⁶. La similitud de sus propiedades químicas y físicas hace inevitable que aparezcan juntos en minerales a lo largo de la corteza terrestre, lo que dificulta mucho los procesos de separación para conseguir los metales puros.

La historia de estos elementos comienza en el verano de 1787, cuando el teniente de artillería del ejército sueco Carl Axel Arrhenius, deseoso de completar su colección de minerales, descubre un extraño mineral negro en una cantera de feldespato y cuarzo cercana al cuartel de Waxholm, en la villa de Ytterby, en la isla de Resarön, muy cerca de Estocolmo, Suecia.⁷ Una muestra de este mineral se remitió a Johan Gadolin, el cual en 1794 describió la presencia de un nuevo elemento muy pesado, aunque inicialmente no determinó la naturaleza exacta del mismo, lo que realmente separó fue óxido de itrio.⁸



Johan Gadolin 1760-1852

Durante muchos años se ha considerado la separación de los elementos de las tierras raras como uno de los mayores problemas en química inorgánica, por lo que no sorprende que pasaran más de cien años entre la separación y descubrimiento de un elemento como el itrio⁹ en la gadolinita en 1794 por Gadolin¹⁰

y el posterior descubrimiento del lutecio en 1907 por parte de Urbain y von Welsbach a partir de la iterbita.

En 1913 Moseley demostró que había 14 números atómicos entre el lantano y el hafnio, lo que significaba que existía un número máximo de elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras. En 1907 se identificaron y prepararon todos ellos con cierto grado de pureza, excepto el prometio de número atómico 61, que no fue aislado hasta 1948 por Marinsky y Coryell¹¹ gracias a la técnica de la cromatografía iónica, partiendo de los productos de fisión del uranio. El prometio es radioactivo y se desconoce la existencia de un isótopo inactivo.

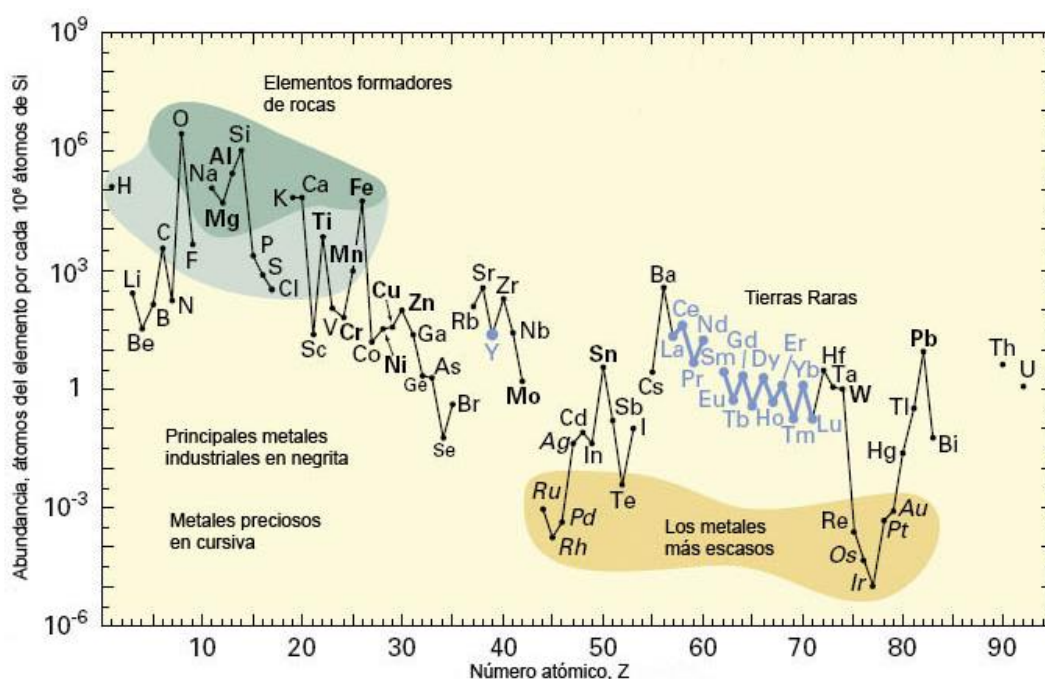


Figura 1-1. Abundancia relativa de los elementos químicos en la corteza superior continental terrestre.

El interés por la separación de los lantánidos surgió gracias a que la Comisión para la Energía Atómica (A.E.C.) de los EE.UU. descubrió en el laboratorio de Oak Ridge en 1947 que de la fisión del uranio se obtienen como productos principales las tierras raras.

Habitualmente se incluye dentro del mismo grupo al escandio y al itrio puesto que son los precursores de los elementos lantánidos en la tabla periódica.

The figure shows a periodic table with the lanthanide and actinide series highlighted. The lanthanide series (elements 57-71) is shown in a separate row below the main table, and the actinide series (elements 89-103) is shown in a row below that. The main table shows elements from H to Uuo.

Figura 1-2. Posición relativa del grupo de las tierras raras en la tabla periódica.

El grupo de los lantánidos estrictamente hablando lo forman los catorce elementos que siguen al lantano en la tabla periódica, y en la cual los catorce electrones $4f$ se añaden sucesivamente a la configuración del lantano.

Como estos electrones $4f$ intervienen relativamente poco en los enlaces, resulta que estos elementos altamente electropositivos tienen el ion M^{3+} como su estado de oxidación más importante, pudiendo tener alguno de ellos otros estados de oxidación, perdiendo los electrones de los orbitales d y s .

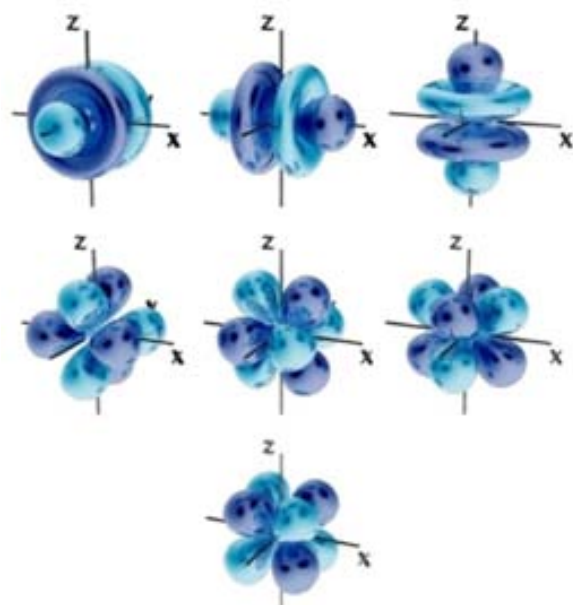


Figura 1-3. Forma de los siete orbitales f .

Una de las características más conocidas de los lantánidos es que el radio del ion M^{3+} disminuye al aumentar el número atómico a partir del La, fenómeno que se denomina contracción lantánida.

26

Este término de contracción lantánida hace referencia a una significativa y uniforme disminución en el tamaño de los átomos e iones con el aumento del número atómico; a consecuencia de este efecto el ión trivalente del lantano tiene el mayor radio iónico, mientras que el análogo del lutecio presenta el menor radio (siendo el radio del ión La^{3+} cerca de 0,18 Å más grande que el del ión Y^{3+}). Si no intervinieran estos catorce elementos, se supondría que el Hf^{4+} sería ~0,2 Å más grande que el Zr^{4+} , sin embargo, como la contracción lantánida equivale a 0,21 Å, estos dos iones son de radios casi idénticos.¹² La causa de este fenómeno hay que buscarla en el defectuoso efecto pantalla que los electrones ejercen hacia otro electrón de la misma capa. Al avanzar en la serie desde el lantano hacia el lutecio, la carga nuclear y el número de electrones 4*f* crece en una unidad, como el efecto pantalla de un electrón 4*f* es muy poco efectivo hacia otro electrón de la misma capa debido a la forma de los orbitales *f*, la carga nuclear efectiva aumenta al aumentar el número de electrones, lo que produce una reducción de tamaño de toda la capa 4*f*ⁿ. El efecto acumulativo de estas contracciones produce la contracción lantánida. La disminución es uniforme pero no regular, de tal manera que es mayor para los primeros electrones añadidos y después de *f*⁷, entre terbio y gadolinio.

Tabla 1-1. Radios de los iones lantánidos y su clasificación.¹³

Elemento	Símbolo	Radio iónico M^{3+} , pm	Átomo	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}	Clasificación
Lantano	La	103,2	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]$			Ligeros
Cerio	Ce	101,0	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]$		
Praseodimio	Pr	99,0	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$		
Neodimio	Nd	98,3	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	
Prometio	Pm	97,0	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$			
Samario	Sm	95,8	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$		$[\text{Xe}]4f^6$	
Europio	Eu	94,7	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$		$[\text{Xe}]4f^7$	
Gadolinio	Gd	93,8	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$			Pesados
Terbio	Tb	92,3	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^7$		
Disproσιο	Dy	91,2	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	
Holmio	Ho	90,1	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$			
Erbio	Er	89,0	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$			
Tulio	Tm	88,0	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$		$[\text{Xe}]4f^{13}$	
Yterbio	Yb	86,8	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$		$[\text{Xe}]4f^{14}$	
Lutecio	Lu	86,1	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$			
Itrio	Y	90,0	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]$			

Estos elementos se suelen clasificar en dos grupos que presentan pequeñas diferencias en sus propiedades. Por una parte encontramos la denominación de grupo del cerio o lantánidos ligeros que comprende del lantano al europio y por otra se suele denominar como grupo del itrio o lantánidos pesados, que va del gadolinio al lutecio. Precisamente esta clasificación pone de manifiesto el efecto de la contracción lantánida, pues el itrio, que tiene una carga nuclear mucho más pequeña que el resto, tiene un radio iónico muy similar al holmio y por eso aparecía junto a los lantánidos pesados en las primeras separaciones realizadas por cristalización fraccional o basicidad, donde el radio iónico es muy importante.¹⁴ Adicionalmente algunos autores se refieren a un grupo intermedio que va del samario al holmio. Nosotros emplearemos la terminología más extendida, esto es, por una parte se utilizará el término de tierras raras y grupo de los lantánidos de forma indistinta, y por otra parte el grupo se subdividirá en dos, los lantánidos ligeros y los lantánidos pesados.

1.3. PRODUCCIÓN DE TIERRAS RARAS.

Los principales yacimientos de los minerales a partir de los que se extraen los elementos lantánidos se encuentran en China, Estados Unidos de América, Brasil, India y Australia; los datos se recogen en la Tabla 1-2. Anualmente se obtienen unas 130.000 toneladas de óxidos de tierras raras. No se conoce un mineral que contenga uno solo de los elementos lantánidos como componente principal.

Tabla 1-2. Reservas y producción minera mundial. Datos en toneladas métricas de óxidos de tierras raras. CEI: Comunidad de estados independientes (antigua URSS). nd: datos no disponibles.¹⁵

	Producción minera		Reservas
	2010	2011	
EEUU	-	-	13.000.000
Australia	-	-	1.600.000
Brasil	550	550	48.000
China	130.000	130.000	55.000.000
CEI	nd	nd	19.000.000
India	2.800	3.000	3.100.000
Malasia	30	30	30.000
Otros	nd	nd	22.000.000
Total (aprox.)	133.000	130.000	110.000.000

Los minerales que contienen lantánidos se pueden dividir en tres categorías según la cantidad de tierras raras que contienen en alta, media y baja, de la primera categoría se dispone de la bastnasita $[\text{Ce,La}, (\text{CO}_3)]\text{F}$ (con un contenido en óxidos de tierras raras del 70-75%); de la segunda categoría se tiene como representante a la monacita $(\text{Ce,La,Nb})[\text{PO}_4]$ (55-60%), la loparita $(\text{Na,Ce,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ (30-35%) y el xenotimo $(\text{Y,Eu,Gd...})\text{PO}_4$ (55-60%) y finalmente de la tercera categoría el mejor ejemplo se encuentra en un grupo de arcillas que contienen lantánidos por absorción iónica (10-20%).¹⁶ El mineral más explotado en la actualidad para obtener los lantánidos, por encontrarse en las minas más grandes que se encuentran en explotación, es la bastnasita, localizada principalmente en EEUU, China, Madagascar y Vietnam. Es una mezcla de los fluorocarbonatos de lantánidos con fórmula general LnCO_3F , donde Ln representa a los elementos lantánidos. Posiblemente de origen ígneo, forman carbonatitas, o bien a partir de un proceso hidrotermal más complejo que explicaría la gran variedad de composiciones usualmente encontradas en estos minerales.¹⁷ El segundo mineral en importancia es la monacita, que es una mezcla de fosfatos de lantano, cerio, praseodimio y neodimio, con cantidades menores de itrio, lantánidos pesados y torio. Algunas contienen en su composición algo de uranio.¹⁸ Se asocia su formación a la descomposición de granitos, gneis, aplitas y pegmatitas¹⁹ y normalmente se encuentra en forma de arena, donde se concentran debido a su alto peso específico. En España se suele encontrar en arenas de la ría de Vigo.²⁰ Por último, la fuente principal para obtener los lantánidos pesados es el xenotimo, mineral donde los elementos de las tierras raras se encuentran en forma de fosfatos y cuyo componente principal es itrio, además de disprosio, yterbio y erbio.²¹ Otro mineral relativamente importante es la gadolinita, que es un silicato mixto de lantánidos, hierro y berilio de fórmula general $(\text{Be, Fe})\text{Ln}_2\text{SiO}_{10}$. Hay un grupo de minerales que contiene a los lantánidos como componente secundario en estado trivalente, procedentes de la sustitución parcial de los lantánidos por elementos bivalentes grandes como el calcio, el estroncio o el plomo; tal y como ocurre en el caso de la apatita. Se conocen casos en los que la composición varía entre límites amplios, desde



Fragmento Monacita

un mineral que contiene lantánidos, al caso extremo en que no hay, como en los sistemas fluorospar-ytrotrofluorita y epidota-ortita. Además hay un grupo de minerales en los cuales los lantánidos en pequeña proporción y en estado bivalente reemplazan iones mono y bivalentes grandes. Este caso se limita al Eu^{2+} y Sm^{2+} , como ocurre en la estrotianita, fluorita y feldespatos potásico. El praseodimio prácticamente no aparece en la naturaleza, tan solo cantidades traza en minerales de uranio por fisión espontánea del uranio 238.

Elemento	Bastnasita, Mountain Pass, California, EEUU	Bastnasita, Bayan Obo, Mongolia interior, China	Monacita, North Capel, Australia occidental	Monacita, North Stradbroke Island, Queensland, Australia	Monacita, Green Cove Springs, Florida, EEUU	Monacita, Nangang, Guangdong, China
Cerio	49,10	50,00	46,00	45,80	43,70	42,70
Disproseo	Traza	0,10	0,70	0,60	0,90	0,80
Erbio	Traza	traza	0,20	0,20	traza	0,30
Europio	0,10	0,20	0,05	0,80	0,16	0,10
Gadolinio	0,20	0,70	1,49	1,80	6,60	2,00
Holmio	traza	traza	0,05	0,10	0,11	0,12
Lantano	33,20	23,00	23,90	21,50	17,50	23,00
Lutecio	traza	traza	traza	0,01	traza	0,14
Neodimio	12,00	18,50	17,40	18,60	17,50	17,00
Praseodimio	4,34	6,20	5,00	5,30	5,00	4,10
Samario	0,80	0,80	2,53	3,10	4,90	3,00
Terbio	traza	0,10	0,04	0,30	0,26	0,70
Tulio	traza	traza	traza	traza	traza	Traza
Yterbio	traza	traza	0,10	0,10	0,21	2,40
Ytrio	0,10	traza	2,40	2,50	3,20	2,40

Elemento	Monacita, costa este, Brasil	Monacita, Mount Weld, Australia	Xenotimo, Lahat, Perak, Malasia	Xenotimo, Guangdong sureste, China	Laterita, Xunwu, Provincia de Jiangxi, China	Laterita, Longnan, Provincia de Jiangxi, China
Cerio	47,00	51,00	3,13	3,00	2,40	0,40
Disproseo	0,40	0,20	8,30	9,10	traza	6,70
Erbio	0,10	0,20	6,40	5,60	traza	4,90
Europio	0,10	0,40	traza	0,20	0,50	0,10
Gadolinio	1,00	1,00	3,50	5,00	3,00	6,90
Holmio	traza	0,10	2,00	2,60	traza	1,60
Lantano	24,00	26,00	1,24	1,20	43,40	1,82
Lutecio	nd	traza	1,00	1,80	0,10	0,40
Neodimio	18,50	15,00	1,60	3,50	31,70	3,00
Praseodimio	4,50	4,00	0,50	0,60	9,00	0,70
Samario	3,00	1,80	1,10	2,20	3,90	2,80
Terbio	0,10	0,10	0,90	1,20	traza	1,30
Tulio	traza	traza	1,10	1,30	traza	0,70
Yterbio	0,02	0,10	6,80	6,00	0,30	2,50
Ytrio	1,40	traza	61,00	59,30	8,00	65,00

Tabla 1-3. Composición de los minerales encontrados en los principales depósitos mundiales, expresados como óxidos del elemento correspondiente.²²

La producción mundial de estos metales se ha ido incrementando conforme aumentaban los diferentes usos de los mismos. Inicialmente era muy escasa y prácticamente comenzó a mediados del siglo XX. Cuando un país ha obtenido una ventaja competitiva en su explotación, casi ha eclipsado al resto, al ser una explotación minera relativamente cara debido a la necesaria separación de los óxidos obtenidos. Habitualmente las cifras de producción se expresan en forma de toneladas de óxidos, pues muchas veces se utilizan como tales.

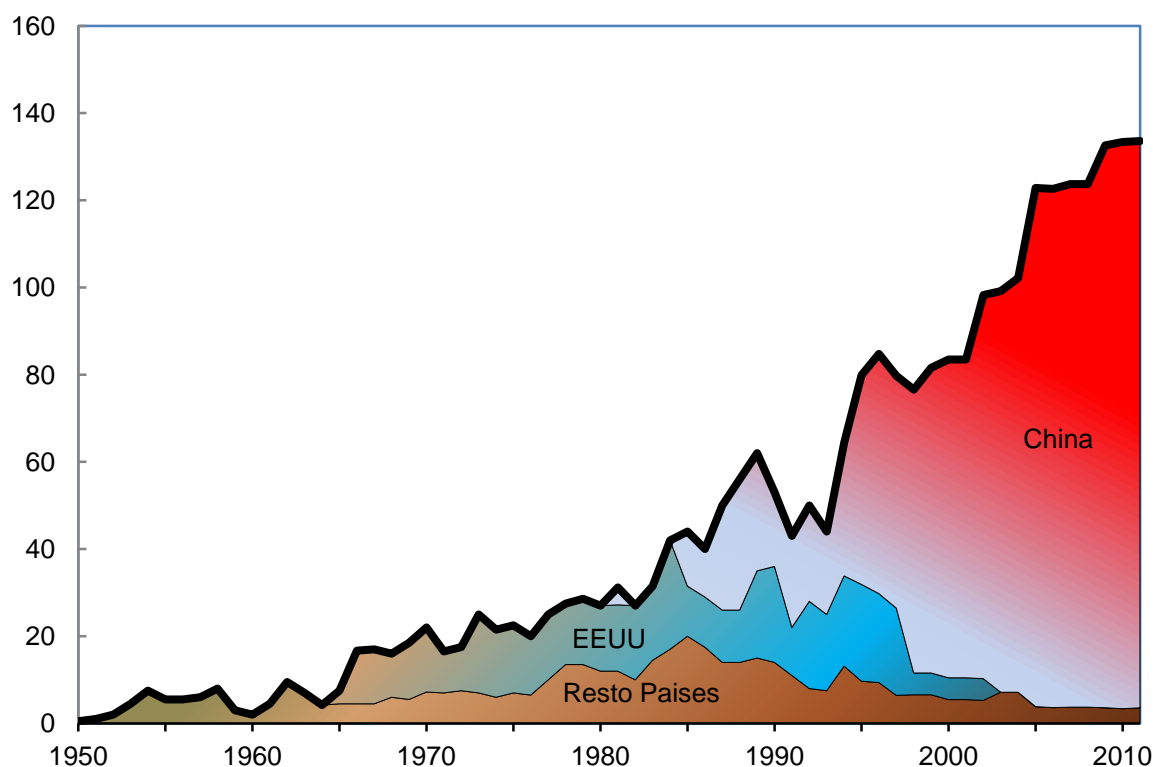


Figura 1-4. Producción mundial de tierras raras expresada en kilo toneladas de óxidos (10^6 kg), de 1950 a 2011, en cuatro categorías. Resto de países, básicamente de monazita; EE.UU., prácticamente todo explotado en Mountain Pass, California; China de varios depósitos; y Total global. Los datos para actualizar la gráfica se han obtenido de U.S. Geological Survey.^{23,24}

Cuatro periodos de producción son evidentes a lo largo de los años en la historia de la explotación minera de las tierras raras: era monazita, que comenzó a finales de 1800 y que acabó abruptamente en 1964; era Mountain Pass, que comenzó en 1965 y que acabó sobre 1984; periodo de transición de 1984 a 1991; y la era china que comenzó aproximadamente en 1991.²⁵

En la actualidad, el suministro de lantánidos en todas sus formas químicas está dominado por China, que consigue prácticamente el 97% de la producción mundial. Pero, sin embargo, China solo posee aproximadamente el 48% de las reservas

conocidas de estos elementos, en algún momento la producción del resto del mundo, especialmente de Estados Unidos, tendrán que compensar la demanda, debido al aumento actual del uso de estos metales en la producción industrial de bienes de equipo. Los Estados Unidos, compensan la compra de material procedente del lejano oriente, con el procesado del mineral que se extrajo hace años. China ha impuesto cuotas de exportación, pues su industria electrónica se ha consolidado como primer productor del mundo de bienes de consumo. Esto ha creado dos mercados separados, por una parte el mercado interno chino, y por otra parte los demás países del mundo. Por lo tanto, la cuota de exportación china define la producción de los demás países. Las previsiones de producción para el año 2015 indican que China producirá 140.000 toneladas de óxidos de tierras raras. Sumando el suministro de productores como Lynas Corp (Australia), Molycorp inc. (EE.UU.) y Great Western Minerals Group (EE.UU.), se alcanzarán aproximadamente 190.000 toneladas. Para ese año se estima un consumo de 170.000 toneladas. Por lo tanto, hacia 2015, habrá un exceso de 20.000 toneladas de óxidos de tierras raras.²⁶

No se debe desestimar que los datos expuestos de demanda y consumo, se refieren a la suma de todos los elementos de tierras raras, sin embargo los usos y aplicaciones de cada uno de ellos es muy diferente, y por lo tanto, alguno de ellos como neodimio, europio, terbio, disprosio y erbio tendrán escasez, mientras que otros más abundantes como lantano y cerio, estarán en exceso.

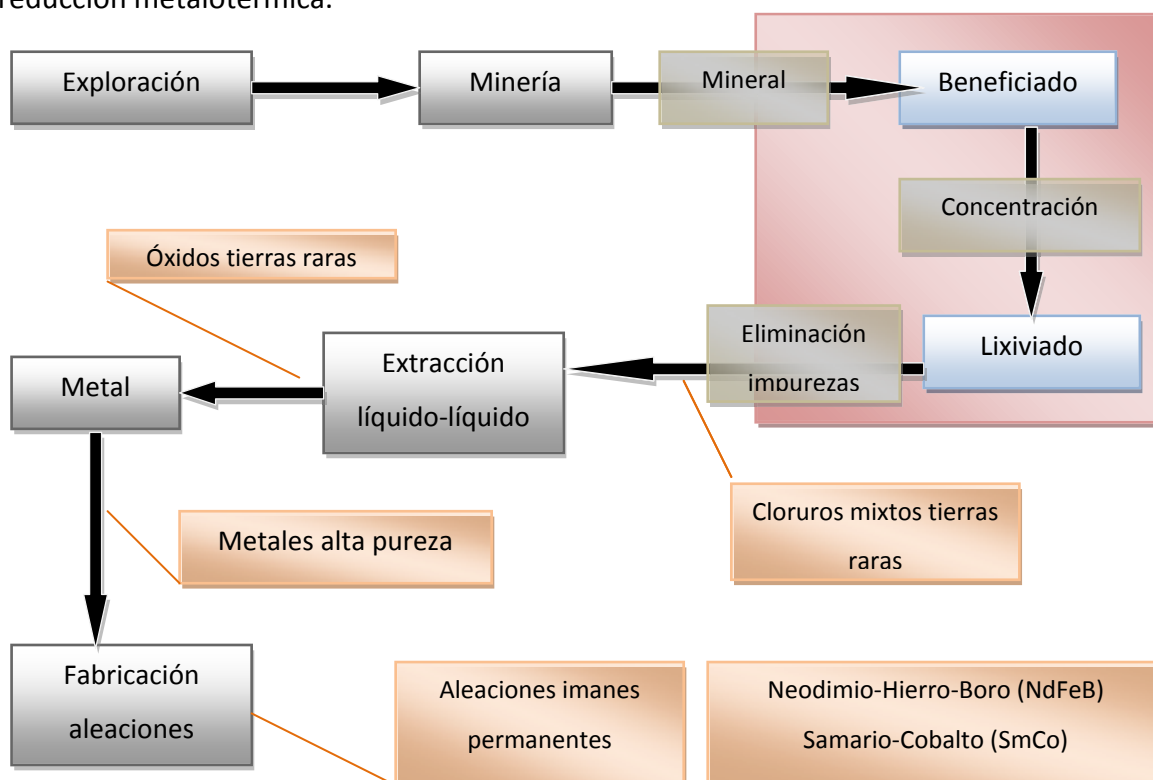
La producción de tierras raras es algo más compleja que la de otros metales. Esto es debido a que un mineral puede contener hasta 16 elementos diferentes, siendo específica la distribución de los mismos en cada depósito. Para convertirse en un producto económicamente viable se tienen que separar. Hay cerca de 250 empresas en el mundo que exploran depósitos de tierras raras. A lo largo del planeta se encuentran depósitos de estos minerales y además algunos contienen varios de ellos. Incluso se han realizado prospecciones en el fondo marino que han revelado grandes cantidades de barros que los contiene y se estudia la viabilidad de su explotación.²⁷ La minería requiere mover la roca, ya sea en cielo abierto o galerías subterráneas. La gran mayoría de la minería actual se realiza en China, principalmente como un subproducto

de bastnasita procedente de las minas de mineral de hierro de Bayan-Obo, en la región autónoma de Mongolia Interior, y de arcillas de absorción iónica en el sur del país.

El procesado de los minerales consiste en dos partes principales: beneficiado y lixiviado. El beneficiado es una etapa en la se produce un concentrado de mineral y se realiza mediante una trituración y molienda, seguido de técnicas de concentración como gravedad, magnetismo y flotación. El lixiviado toma el mineral y produce un líquido, añadiendo un ácido o una base según la técnica elegida, que contiene una mezcla de cloruros de tierras raras (RECl_3), nitratos o sulfatos. Este producto es una mezcla de tierras raras, generalmente en las mismas proporciones en las que se encontraban cuando constituían el mineral. Para el transporte o enriquecimiento, el cloruro se convierte en un carbonato sólido. El mercado de carbonato o cloruros de la mezcla de tierras raras es muy pequeño y apenas tiene salida fuera de China.

La mezcla de cloruros se trata con la técnica de extracción líquido-líquido, para obtener los óxidos, los cuales ya presentan una forma que se puede comercializar.

Actualmente hay muy poca capacidad de separación fuera de China. Los óxidos de tierras raras se convierten en metales de alta pureza o aleaciones de tierras raras (mischmetal o aleaciones férricas). Normalmente se utilizan dos métodos, electrólisis o reducción metalotérmica.²⁸



En el procesado de los minerales se producen grandes cantidades de subproductos que generan un problema medioambiental. Se obtienen como residuo gangas, aguas contaminadas y disolventes orgánicos contaminados. Todos estos productos contienen importantes cantidades de torio y, por lo tanto, son declarados como material radiactivo de origen natural (*Naturally occurring radioactive material, NORM*) y precisan de un tratamiento posterior. El torio es un elemento radiactivo que en el futuro puede tener un uso como fuente de energía nuclear pues cuando se bombardea con neutrones se convierte en uranio 233. Se encuentra de forma natural en casi cualquier parte, de hecho se puede encontrar también en la industria de la madera y el papel.

En algunos casos, estas gangas simplemente se acumulan en depósitos y son tratados como residuos radiactivos, sin embargo la vida media del torio es de $1,4 \cdot 10^{10}$ años y el viento puede dispersar este elemento en el ambiente, que ha sido acumulado de una manera artificial. Cuando se ingiere torio se acumula en los huesos y parece estar involucrado en el desarrollo de cáncer de pulmón y páncreas. Las instalaciones de procesado de mineral que quedan abandonadas también están impregnadas en su totalidad por torio.²⁹ En algunos casos las cenizas y gangas se utilizan para fabricar cemento y ladrillos para la construcción de edificios como una manera de eliminar estos depósitos.

Cuando no existe un estricto control de las explotaciones se genera un gran problema en toda la zona de explotación, siendo muy importante en BaoTou,³⁰ China, pues se ha producido una explotación anárquica de los depósitos de mineral e incluso se desconoce si algunas de las instalaciones abandonadas se usaron en su día para procesar tierras raras. Por otra parte los disolventes orgánicos y los extractantes utilizados quedan también contaminados después de sucesivos ciclos de uso.³¹ Por último se generan grandes cantidades de aguas con residuos minerales y de ácidos o bases que se deben procesar para finalmente liberarlos al medio ambiente.

Tabla 1-4. Contenido típico de uranio y torio en minerales de tierras raras. TREO: contenido total de óxidos de tierras raras.

	U_3O_8	ThO_2	TREO
Monacita, Australia	0,34	6,55	61,33
Monacita, India	0,37(0,35)	9,58(8,0)	59,68 (60)
Monacita, Malasia	0,24	5,9	59,65
Monacita, Tailandia	0,44	5,76	60,2
Monacita, Corea del Sur	0,45	5,76	60,2
Monacita, Corea del Norte	0,18	4,57	42,65
Bastnasita		0,11-0,20	58-74
Xenotimo, Malasia	0,81	0,83	54
Gadolinita		2	32-46

1.4. IMPORTANCIA ESTRATÉGICA DE LOS LANTÁNIDOS.

Estos elementos se han convertido en un bien crucial para la producción de gran cantidad de objetos en la economía actual, desde pantallas planas, ordenadores personales, teléfonos móviles, vehículos eléctricos, radares y láseres, entre otros. Incluso los modestos encendedores usan este tipo de metales. Los cables de fibra óptica utilizados para conectar continentes a gran velocidad, debido a los requerimientos cada vez mayores de ancho de banda para satisfacer la demanda de las telecomunicaciones, requieren que la señal no se debilite con la distancia, por eso incorporan tramos de fibras ópticas dopadas con erbio que funcionan como amplificadores laser. Incluso aunque el precio del erbio es elevado (~600€/kg) se utiliza porque solo él posee estas propiedades.

Tabla 1-5. Demanda de tierras raras por aplicación.

Aplicaciones	Óxidos tierras raras utilizados	Demanda 2010	Demanda prevista 2015
Imanes permanentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm	32.000	48.000
Baterías NiMH, metalurgico	La, Ce, Pr, Nd	28.000	35.000
Catalizadores	Ce, La, Pr, Nd	30.000	28.500
Fósforos	Eu, Y, Tb, La, Dy, Ce, Pr, Gd	8.000	13.000
Polvo pulido	Ce, La, Nd, mezcla	20.000	30.500
Aditivos vidrio	Ce, La, Nd, Er, Gd, Yb	11.000	11.000
Ceramicas, otros	mezcla	5.000	19.000
Total		134.000	185.000
China		72.000 (54%)	117.500 (60%)
Resto del mundo		62.000 (46%)	74.000 (40%)

Los datos indican que hasta que la producción procedente del resto del mundo se ponga en marcha en los próximos tres o cuatro años, se producirá un déficit de oferta a corto plazo para los fabricantes de los demás países del mundo.

El desarrollo de China ha tenido un gran impacto en la explotación de las tierras raras. A mediados de la década de 1980, empezaron a exportar concentrados de mezclas de tierras raras; a finales de los 90 se desplazaron en la cadena, exportando óxidos de tierras raras individuales y metales. Ya a finales de la década de 1990 exportaban imanes, fósforos para televisores y bobillas, productos para pulir y catalizadores. Con la entrada del siglo XXI ya exportaban productos terminados de alta tecnología. Este proceso fue eliminando a los productores del resto del mundo en todas las etapas de la explotación, tanto en la producción como en el uso de las tierras raras, controlando los precios de las mismas. La consecuencia de este proceso ha sido que el personal dedicado en el mundo occidental a la explotación y a la producción de productos que contienen estos metales se ha ido cambiando de campo de interés o se ha retirado, y por lo tanto en la actualidad hay un déficit de infraestructura intelectual para este campo, en estos países, que requerirá años para volver a ponerse en marcha.³²

El equilibrio entre la oferta y la demanda de estos productos depende en gran medida de las exportaciones chinas y sus políticas nacionales de producción, debido a la abrumadora dominación que ejerce este país sobre la oferta de tierras raras. Además, este fenómeno se ve incrementado por el abandono que se produjo de algunas explotaciones en la década del 2000, por falta de competitividad frente a la producción china, lo que ha llevado a no disponer de infraestructura ni conocimientos para la explotación de nuevos depósitos. Cada depósito de tierras raras es único debido a su complejidad y composición, ya que contiene a estos elementos en muy distintas proporciones, por lo que cada uno de los metales se produce en cantidades muy diferentes. Esto es lo que conducirá a que alguna de las tierras raras se encuentre en escasez, mientras que las previsiones para 2015 apuntan a un exceso de oferta, considerando a estos metales en su conjunto.

La explotación de las minas de estos metales es, medioambientalmente hablando, muy contaminante, y requieren para su rentabilidad una mano de obra muy barata. Es precisamente este punto el que ha llevado al cierre de los yacimientos en casi todo el

mundo occidental. En este momento, la situación ha llevado al dominio del mercado por China.³³ Ésta, aduciendo regulaciones medioambientales propias y controlar la explotación no legal de algunos yacimientos, ha establecido cuotas de producción nacionales desde 2007 para controlar un mercado tecnológico muy importante. De esta manera limita la capacidad de producción de las industrias tecnológicas de todo el mundo, favoreciendo a la vez las propias, que tienen garantizado el suministro de estos metales, lo que podría forzar todavía más a las compañías occidentales a producir más productos de alta tecnología en China continental.³⁴ Este control le da a China una posición política favorable. El líder chino Deng Xiaoping expresó en una ocasión en 1992 *“En el medio oriente hay petróleo, en China hay tierras raras”*. Cuando en septiembre de 2010 la marina japonesa retuvo un barco de pescadores que se había adentrado en las aguas de las islas Senkaku (Diaoyu, en chino), cuya soberanía se disputan ambos países, el gobierno chino aplicó un embargo a la exportación de tierras raras hacia Japón durante un mes, lo que hizo que las autoridades japonesas liberaran a los pescadores rápidamente. Incluso cuando el gobierno estadounidense amenazó con denunciar a China por prácticas comerciales no adecuadas, como respuesta, veladamente, sugirieron ampliar el embargo a los EE.UU., aunque el gobierno chino siempre ha negado tal amenaza.³⁵ Finalmente una alianza entre los EE.UU., la U.E. y Japón ha presentado alegaciones en contra de estas políticas de China en la organización mundial del comercio (O.M.C.).³⁶

Llegados a estos extremos es cuando los países se tienen que plantear fuentes distintas para obtener tierras raras. Los gobiernos occidentales han debatido en sus parlamentos la importancia del problema en los últimos años.³⁷³⁸³⁹ Una vía es reabrir las minas abandonadas en su momento; la otra es reciclar, aunque éste es un punto algo complicado y caro, solo relativamente eficiente cuando se trata de recuperar neodimio de los imanes permanentes, especialmente de aires acondicionados. Actualmente su explotación es muy atractiva porque el precio de este metal ha sufrido una subida del 400% en solo un año.⁴⁰

1.5. APLICACIONES DE LAS TIERRAS RARAS.

Las tierras raras se han convertido en los metales desconocidos que están detrás de los prodigiosos dispositivos electrónicos actuales. No se suelen encontrar como metales

que den forma a los productos. Podemos encontrar carcasas fabricadas de aluminio pulido o ligeras aleaciones de magnesio, sin embargo, las tierras raras las tenemos que buscar dentro de la composición compleja de los componentes internos o integrados como adiciones del acero.

Poco tiempo después de ser aislados, ya se encontraron algunas aplicaciones que tuvieron gran importancia en la vida diaria. En 1885 el austriaco Carl Auer, barón de Welsbach, demostró que el elemento conocido en aquel momento como didimio era en realidad la suma de dos más, y los denominó praseodimio y neodimio. Ese mismo año desarrolló una camisa para lamparillas de gas, constituida por zirconita dopada con lantano, que luego perfeccionó. La camisa es básicamente un tejido de algodón impregnado en una disolución de un 99% de nitrato de torio y un 1% de nitrato de cerio, que tras la combustión se convierte en una malla de óxido de torio-cerio de gran área. Se utilizó durante años para iluminar las calles europeas y todavía hoy se encuentra en uso en lugares donde no se dispone de luz eléctrica.⁴¹ En 1903 desarrolló un pedernal sintético para encendedores compuesto de una aleación que contiene un 30% de hierro y un 70% de mischmetal. Este último es la denominación que le dio Carl Auer a la mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio, en la proporción en la que se encuentra en el mineral monacita. Para su explotación creó la compañía Treibacher Industrie AG, primera empresa especializada en la producción comercial de tierras raras.⁴²

Hay aplicaciones de las tierras raras que en un principio significaron un gran desarrollo en su comercialización. La más importante de ellas es la explotación de sus capacidades de luminiscencia. El compuesto $Y_2O_3:S:Eu$ se ha utilizado ampliamente como fósforo rojo en los televisores de tubo y supuso un gran impulso para la explotación de depósitos minerales, y en la actualidad se sigue usando en las modernas pantallas de cristal líquido. Otros sin embargo tienen gran importancia médica como medio para intensificar las pantallas de rayos X utilizadas como herramienta diagnóstica, lo que permitió en su momento reducir las dosis letales de rayos X recibidas hasta la época por los pacientes. Son compuestos del tipo $Gd_2O_3:S:Tb$, $LaOBr:Tb$, $LaOBr:Tm$, $Y_2O_3:S:Tb$, $BaFCl:Eu$, tantalato de ítrio:Nb y Tantalato de ítrio:Tm.⁴³

En la Tabla 1-6 se relacionan los principales usos de cada uno de los elementos en los diversos campos en los que se pueden encontrar productos que los contienen, casi siempre el contenido de estos elementos no se indica en el producto final o se desconoce totalmente.

Tabla 1-6. Principales usos de los lantánidos.

Elemento	Uso militar	Medico	Energía	Bienes de consumo	Transporte
La	X		X	X	X
Ce			X	X	X
Pr		X	X	X	X
Nd	X	X	X	X	X
Pm					
Sm	X		X	X	X
Eu			X	X	
Gd	X	X		X	
Tb	X	X	X	X	X
Dy		X	X	X	X
Ho	X		X		
Er				X	
Tm	X	X			
Yb	X		X		
Lu		X	X		

La miniaturización de los dispositivos se consigue gracias a las propiedades de estos elementos. De esta manera un moderno teléfono inteligente emite luz y sonido, unos imanes de neodimio se usan para que funcione el altavoz, el motor vibratorio y los intraauriculares, la pantalla de cristal líquido usa europio para los colores rojos y terbio para el verde.

En el campo militar, se necesita lantano, gadolinio e itrio para las gafas de visión nocturna; con imanes de samario que soportan altas temperaturas, se pueden gobernar los aviones no tripulados *Predator*, las bombas inteligentes y los misiles *Tomahawk*.

En las imágenes obtenidas por resonancia magnética se necesita el gadolinio como agente de contraste para distinguir los tejidos enfermos de los sanos.

En las baterías de los coches híbridos se encuentra lantano y neodimio en los motores eléctricos. Las turbinas eólicas pueden contener cientos de kilos de neodimio. Las

bombillas compactas fluorescentes necesitan pequeñas cantidades de terbio e itrio. Incluso hay aplicaciones menos importantes pero que se usan ampliamente, como las gafas de sol, donde se puede encontrar neodimio, erbio y praseodimio. El cerio se utiliza en el vidrio de las botellas de vino para protegerlo de los rayos ultravioleta.⁴⁴

Los láseres de estado sólido se utilizan para producir cortes y soldaduras muy precisos. Se obtienen dopando un cristal de granate de ytrio aluminio con neodimio o yterbio, consiguiendo los láseres de Nd:YAG⁴⁵ y los de Yb:YAG.⁴⁶ La base del cristal de granate tiene la mayor conductividad térmica y resistencia a la fractura que se puede conseguir, lo que permite eliminar el exceso de calor. De esta forma se consiguen láseres de muy alta potencia.

Sin embargo hay otros usos que son más importantes que los reseñados, menos espectaculares, pero que requieren mayores cantidades de lantánidos y que son los que determinan el precio de los mismos. No existe un mercado central que establezca el valor en cada momento de estos metales como ocurre con el oro, el cobre, el aluminio, etc. Los precios se establecen según la oferta y la demanda mundial. La influencia del coste de los mismos en el producto final es baja, así uno de los usos más importantes es el craqueo catalítico del petróleo con lantano y cerio, pero la repercusión del coste de las tierras raras en el precio final del combustible es muy baja. En la fabricación de aceros se utilizan los lantánidos por su habilidad para capturar azufre, añadiéndose como mischmetal, siliciuros y aleaciones con hierro y silicio. La Figura 1-5 presenta la distribución de los principales usos de las tierras raras.

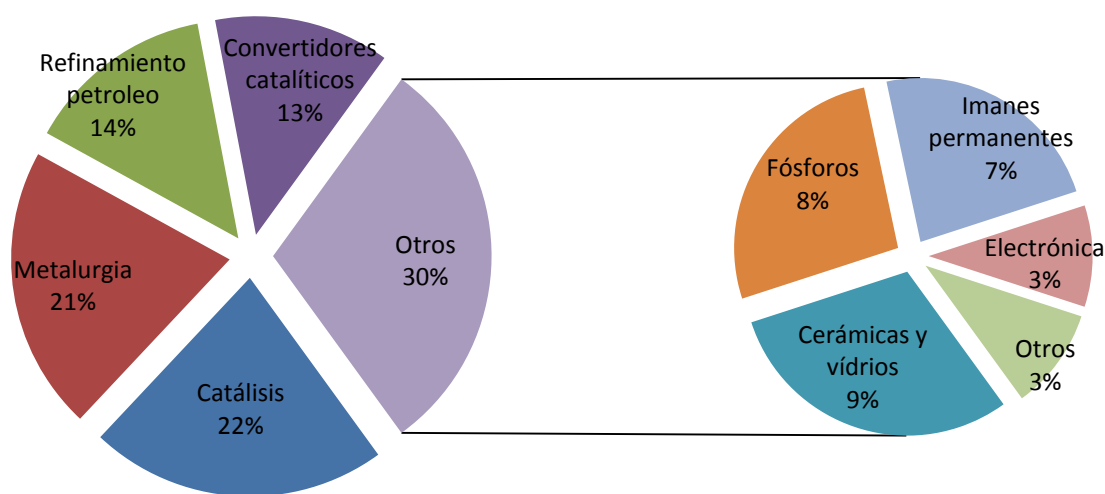


Figura 1-5. Distribución de los principales usos de las tierras raras.⁴⁷

Hay aplicaciones actuales muy importantes que pueden decaer en el futuro de una manera bastante drástica, como la sustitución de los discos duros de ordenador por los más prometedores de estado sólido, sin partes mecánicas. Sin embargo, en la actualidad un tercio de los imanes permanentes de neodimio se usan para este propósito. La aplicación más prometedora es la generación de energía eléctrica con aerogeneradores que podría provocar un gran aumento de la demanda de estos metales en los próximos años.⁴⁸



Hay gran cantidad de imanes permanentes realizados con aleaciones de lantánidos, todos tienen una alta coercitividad (resistencia a la desmagnetización) y alto producto de energía máximo, $(BH)_{max}^{49}$, con valores dos o tres órdenes de magnitud superiores a los encontrados en ferritas y álnicos (aleación de aluminio, níquel y cobalto). El magnetismo de estos materiales procede de los electrones desapareados de los orbitales 4f. Estos electrones internos desapareados en los átomos al no encontrarse compensados con otros electrones enlazados en los sólidos, originan fuerte paramagnetismo.⁵⁰ En general todos los imanes son producidos por procesos metalúrgicos en polvo de sinterización y luego son sometidos a un fuerte campo magnético. Uno de los principales problemas que poseen es la debilidad que presentan frente a la corrosión, lo que hace que necesiten una capa

protectora ya sea metálica o polimérica.⁵¹

En la actualidad hay tres tipos principales de imanes que contienen tierras raras con ciertas variaciones. Los primeros en ser desarrollados en 1967 fueron los de $RECo_5$, siendo el más popular el de $SmCo_5$, con un contenido del 34 al 39 por ciento en peso de lantánido en la aleación.⁵² Posteriormente, en 1976, se mejoraron para constituir un segundo grupo formado por aleaciones de 2 elementos lantánidos a 17 de transición, de fórmula general $Sm_2(Co,Fe,Cu,Zr)_{17}$, conteniendo de un 23 a un 27 por ciento en peso de lantánido en la mezcla, conocidos como Sm_2Co_{17} .⁵³ Su principal problema procede del coste del samario, aunque tienen una resistencia térmica superior al resto.⁵⁴

Por último en 1984 General Motors⁵⁵ y Sumitomo,⁵⁶ por separado, desarrollaron los imanes conocidos como NdFeB, de fórmula general $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Se suele añadir disprosio para mejorar sus prestaciones y se suele sustituir parte del hierro por cobalto para mejorar su resistencia térmica. Contiene de un 30 a un 35 por ciento en peso de lantánido. Estos últimos son los responsables de la gran miniaturización de los motores actuales y de la alta potencia, tanto para conseguir aerogeneradores muy potentes, turbinas en hidrogeneradores, en pantanos o en plantas de energía oceánica como para conseguir bicicletas eléctricas versátiles, muy populares en Asia y responsables en parte de la alta demanda actual de neodimio.

Otra gran aplicación es la utilización en aleaciones complejas para tratar los gases de escape de los motores de los automóviles a fin de reducir la emisión de monóxido de carbono y de óxidos nitrosos.^{57,58}

Un campo donde el uso está muy extendido es como pulidor de vidrio y protector de los rayos UV, especialmente en las placas fotovoltaicas, para prevenir el oscurecimiento debido a la radiación solar. En estos casos es cerio el elemento más utilizado.

La cantidad de aplicaciones actuales y futuras es enorme, así como el posible uso en el enfriamiento magnético energéticamente eficiente (S.S.E.E.C., Solid state energy efficient cooling).⁵⁹

1.6. CICLO DE VIDA DE LAS TIERRAS RARAS.

En la actualidad estos metales tienen un consumo muy orientado a su primera utilización. Desde que son extraídos de las minas hasta que terminan en un vertedero, poco se ha hecho por el reciclado de los mismos para minimizar su impacto ambiental. La principal razón de todo esto es el bajo precio que llegaron a tener por el desarrollo de su explotación en la República Popular China, que provocó incluso el cierre de la minería mundial, como se ha reseñado anteriormente. En la actualidad, sin embargo, el amplio uso que han llegado a tener y la importancia estratégica de su dominio por su utilización en nuevas tecnologías, ha hecho que los precios de estos metales se disparen y se convierta un proceso de recuperación en algo más rentable de lo que era hasta la actualidad.⁶⁰ La llamada minería urbana se ha convertido en un proceso muy promocionado en Japón.

El ciclo de vida de estos metales se puede resumir en una cadena con una entrada importante desde la explotación minera y una salida hacia el vertedero, según se representa en la Figura 1-6.



Figura 1-6. Ciclo de vida de las tierras raras en los productos que los contienen.

El principal problema aparece porque no es fácil separar el metal del resto de componentes, tema que se viene estudiando profusamente para conseguir su recuperación a fin de volver a introducirlos en el mercado. Los países que no tienen fuentes naturales para obtenerlos son los que más están trabajando en el tema.⁶¹ Las baterías recargables de hidruro de níquel metálico (NiMH) se utilizan en pilas tipo AA y AAA (se pueden encontrar en teléfonos inalámbricos, juguetes y consolas), en herramientas eléctricas sin cable y en coches eléctricos híbridos. Una batería de NiMH puede contener aproximadamente un 7% de elementos lantánidos como cerio, lantano, neodimio y praseodimio, lo que significa que en una pila AAA se puede encontrar 1 gramo de lantánidos, 60 gramos para el caso de las baterías de una herramienta eléctrica sin cable y de 2 kilos para los coches eléctricos híbridos. Sin embargo, las pilas de litio no contienen cantidades apreciables de lantánidos. Una forma de recuperar estos metales de las baterías gastadas podría ser el lixiviado ácido y posterior recuperación, bien realizando una precipitación de los lantánidos como sulfatos,⁶² bien con una extracción con disolvente, utilizando para ello ácido di-

2etilhexil fosfórico (D2EHPA) y ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272).⁶³

Otra fuente muy importante para el reciclado de tierras raras, proviene de las lámparas fluorescentes gastadas, cuyo material de desecho, una vez retirado el vidrio, contiene cerca del 50% en peso de tierras raras, siendo una vía la extracción con el ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil ester (PC88A) en queroseno.⁶⁴

En Europa, desde el parlamento europeo, se ha realizado un esfuerzo por reducir el impacto medioambiental de los equipos electrónicos, lo que se ha traducido en una directiva europea y el consecuente real decreto, en el caso español, para limitar el vertido incontrolado de estos aparatos.⁶⁵

La realidad es algo distinta de la visión política del problema. Apenas un 25% de los aparatos electrónicos de los EEUU⁶⁶ se reciclan en el vertedero de forma correcta (el caso europeo es muy parecido); muchos terminan siendo vendidos como equipos de segunda mano en países en desarrollo con desigual fortuna. En el caso de América del Sur hasta un 85% de ellos terminan siendo utilizados nuevamente, pero en el caso de países como Nigeria, Pakistán o Ghana, el 80% termina en un vertedero,⁶⁷ lo que está provocando un gran problema medioambiental. En Japón se han realizado algunas acciones encaminadas a reciclar sobre todo imanes permanentes y baterías de coches eléctricos.⁶⁸ Se ha creado una planta en Dowa, Japón, donde se realiza la llamada minería urbana. Todos los chips de ordenador y circuitos electrónicos usados se cortan en cuadrados de dos centímetros y luego se introducen en un horno que alcanza los 1400°C, para poder recuperar los metales que se encuentran en ellos. La factoría procesa 300 toneladas diarias de este material.⁶⁹

En Europa el panorama es algo desolador y no se ha implantado ningún sistema, aunque se estima que en el futuro se realicen algunas acciones en este campo⁷⁰ como las plantas que el grupo Rhodia está poniendo en marcha en La Rochelle y en Saint-Fons para producir unas 200 toneladas anuales de tierras raras obtenidas de lámparas fluorescentes de bajo consumo, imanes y baterías usadas.⁷¹

El factor determinante para el desarrollo de esta minería secundaria, ahora que el mercado occidental de aparatos electrónicos y de coches híbridos parece tener una clara tendencia al crecimiento, es el destino final de todos estos ingenios una vez acabada su vida útil. El reciclado realizado en los propios países consumidores, debería

ser una prioridad para los gobiernos occidentales, para minimizar la contaminación del medio ambiente por pérdidas de desechos y reducción de la emisión de gases con efecto invernadero, además se ha de tener en cuenta el cada vez mayor coste del transporte, sobre todo en términos de emisión de dióxido de carbono. En este punto se convierte en una opción muy interesante todos los procesos de extracción con disolvente, al ser uno de los métodos más importantes en la separación y recuperación de metales, a pesar de la utilización de disolventes orgánicos, por su simplicidad, velocidad y sencillez de escalado.

1.7. DETERMINACIÓN DE LANTÁNIDOS.

Debido a la gran similitud de las propiedades químicas de los elementos del grupo de las tierras raras y a que las muestras reales contienen mezclas de muchos de ellos, la determinación de la concentración de las distintas tierras raras en una muestra es bastante compleja. Los primeros métodos de determinación desarrollados, dentro del denominado análisis clásico, no permiten la cuantificación individual de cada elemento del grupo de las tierras raras, pues la similitud de sus propiedades químicas impide utilizar el enmascaramiento de uno de ellos respecto de los demás elementos del grupo, como se realiza en el análisis de otros elementos, siendo el resultado analítico la suma de todos los lantánidos presentes. Posteriormente, con los métodos instrumentales espectroscópicos se consiguió cuantificar la concentración individual de cada elemento sin realizar una separación previa de cada uno de ellos.

1.7.1. Análisis clásico. Gravimetría.

La gravimetría es una de las técnicas más antiguas de análisis cuantitativo. Continúa siendo un método muy importante para la estandarización, pues se puede conseguir una alta precisión al emplear balanzas y es por lo tanto un método de determinación primario. Se necesita conocer la estequiometría del precipitado y se emplea para conocer la cantidad total de óxidos de tierras raras. Estos elementos se pueden separar de la disolución por coprecipitación como fluoruros o como oxalatos. Cuando la acidez de la muestra es elevada se utiliza el fluoruro⁷² para la precipitación. Debido a que el torio aparece junto a los lantánidos en los minerales más habituales de éstos, suele requerir su enmascaramiento. Cuando la disolución es ligeramente ácida se

puede emplear el oxalato⁷³, que una vez precipitado, tienen la ventaja de que se puede convertir en sus óxidos por calcinación a 800-900°C en crisol de platino. Para favorecer la precipitación se utiliza como agente colector al calcio,⁷⁴ consiguiéndose buenas separaciones de los lantánidos del resto de metales como aluminio, titanio, hierro, circonio, manganeso, uranio, niobio, tántalo, potasio, sodio, estroncio, etc.

También se puede estimar el contenido total con la precipitación en forma de hidróxidos empleando amoníaco,⁷⁵ aunque en este caso no deben existir, en la disolución, interferentes como fosfato, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido oxálico, ni tampoco otros metales que precipiten mediante amoníaco. En ese caso se tienen que separar previamente con ácido fluorhídrico o ácido oxálico, ajustando el pH de la disolución para evitar la coprecipitación de los lantánidos. Para obtener la precipitación completa de los lantánidos se ajusta el pH a un valor superior a 9 y se calienta la disolución para obtener un precipitado más compacto, más fácil de filtrar y que además disminuya la adsorción de los metales de interés.

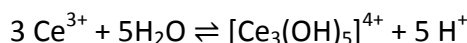
Los métodos gravimétricos cuantitativos casi no se utilizan en la actualidad, y han pasado a ser una técnica para la separación previa de todos ellos, siendo necesario el empleo de otra técnica para analizarlos posteriormente.

1.7.2. Análisis clásico. Volumetrías de formación de complejos.

El empleo de la volumetría es constante en las determinaciones rutinarias de cualquier laboratorio, utilizándose para contrastar los métodos instrumentales. Se suele utilizar un sistema indicador que ponga de manifiesto el punto final de la reacción. El ión más común de los lantánidos es el M^{3+} , que se hidroliza en agua de la forma,⁷⁶

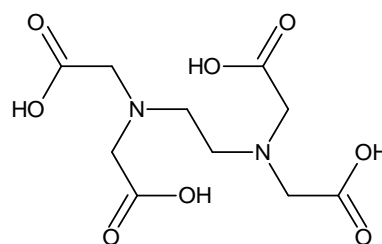


La tendencia a la hidrólisis se incrementa al aumentar el número atómico. El itrio además forma $M_2(OH)_2^{4+}$, y en el caso del cerio se ha propuesto un equilibrio adicional



Los complejos más estables se forman con ligandos que poseen oxígenos quelatantes.

Desde hace mucho tiempo se utiliza como valorador el ácido etilendiaminotetracético (H_4EDTA ; $C_{10}H_{16}N_2O_8$, CAS [60-00-4]) habitualmente utilizado en forma de sal disódica.



EDTA

Es un agente hexadentado al disponer de seis lugares posibles para formar enlace con el ión metálico, los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, formando quelatos estables en disolución. En todos ellos se puede asumir que el metal tiene un número de coordinación superior a 6 como en $[\text{La}(\text{OH}_2)_4\text{EDTA}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.⁷⁷

Tabla 1-7. Constantes de formación de complejos metal-EDTA a 20°C y $I \approx 0,1\text{M}$.⁷⁸

Ión	Log K_r	Ión	Log K_r
Sc^{3+}	23,10	Gd^{3+}	17,37
Y^{3+}	18,09	Tb^{3+}	17,93
La^{3+}	15,50	Dy^{3+}	18,30
Ce^{3+}	15,98	Ho^{3+}	18,62
Pr^{3+}	16,40	Er^{3+}	18,85
Nd^{3+}	16,61	Tm^{3+}	19,32
Pm^{3+}	17,00	Yb^{3+}	19,51
Sm^{3+}	17,14	Lu^{3+}	19,83
Eu^{3+}	17,35		

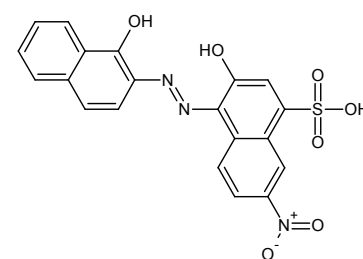
Debido a la presencia de los cuatro protones de la molécula de EDTA, la estabilidad de los complejos metálicos depende mucho del pH de la disolución.⁷⁹

Tabla 1-8. Constantes de disociación del EDTA. Las cuatro primeras corresponden a los grupos carboxilo, mientras que las dos últimas a los grupos amino.⁸⁰

pK1	0,0	pK3	2,0	pK5	6,16
pK2	1,5	pK4	2,66	pK6	10,24

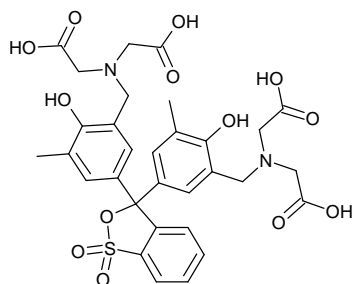
Una de las primeras valoraciones directas de tierras raras con EDTA utilizando un indicador, se realizó con Negro de Eriocromo T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{NaO}_7\text{S}$, CAS [1787-61-7]),⁸¹ pasando del color rojo que forma con los metales a un color azul cuando está libre y con un pH superior a 7, no debiendo superar el valor de 9, ya que el complejo formado se torna muy estable y no es desplazado por el EDTA. La precipitación de los hidróxidos se evita añadiendo tartrato a la disolución valorada.

Más tarde se han ido desarrollando infinidad de indicadores, sobre todo los que permiten la valoración en medio ácido, donde se consigue evitar las interferencias de los elementos alcalinotérreos.⁸²



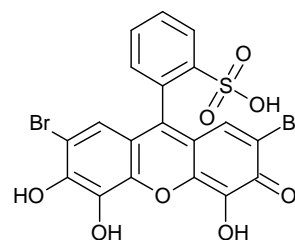
Negro Eriocromo T

Por una parte se encuentran los derivados del trifenilmetano.



Naranja Xilenol

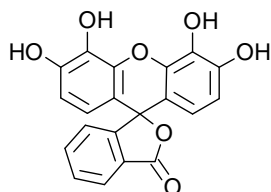
Ejemplos de los mismos son el Rojo de Bromopirogalol⁸³ ($C_{19}H_{10}Br_2O_2S$, CAS [16574-43-9]), utilizando tiourea para eliminar las interferencias producidas por metales más comunes como el cadmio, cinc, mercurio y plomo; y el Naranja de Xilenol⁸⁴ ($C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$, CAS [1611-



Rojo Bromopirogalol

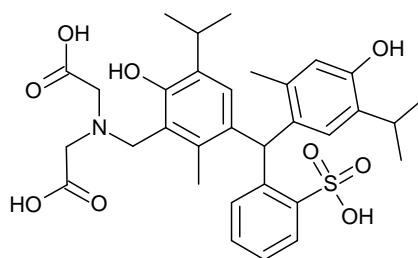
35-4]). Ambos se utilizan en una disolución tamponada con acetato o hexametilentetramina (Urotropina).

También se utiliza con el mismo tampón la Galeína ($C_{20}H_{12}O_7$, CAS [2103-64-2]) a un pH entre 5,5 y 6,5, virando del violeta al rojo.⁸⁵



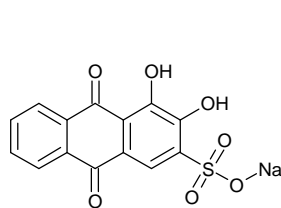
Galeína

Con el mismo propósito se puede utilizar el Azul de Semimetiltimol ($C_{32}H_{37}NO_9S$, CAS [34400-83-4]), tamponando la disolución con Urotropina a un pH entre 5,5 y 6.⁸⁶

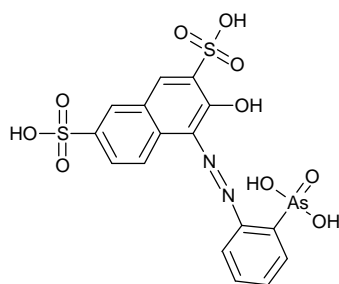


Azul de semimetiltimol

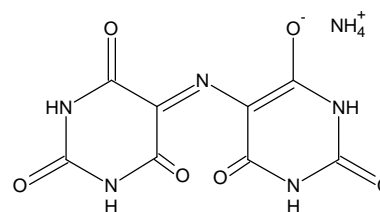
Sangal et al.⁸⁷ describen la utilización en la valoración de tierras raras de tres agentes colorimétricos: el Rojo de Alizarina S ($C_{14}H_7NaO_7S$, CAS [130-22-3]) a un pH entre 4 y 7. La Thorina sódica ($C_{16}H_{13}AsN_2O_{10}S_2$, CAS [132-33-2]) a un pH entre 4,5 y 6,5 y la Murexida ($C_8H_8N_6O_6$, CAS [3051-09-0]) a un pH entre 3,5 y 7,5.



Rojo Alizarina S

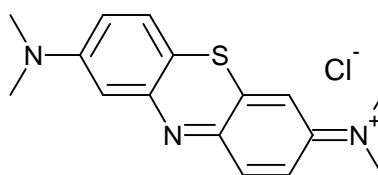


Thorina



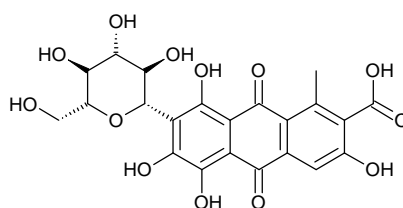
Murexida

Se puede aumentar la selectividad del Rojo de Alizarina S utilizándolo conjuntamente con el azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$, CAS [61-73-4]) ajustando el pH a 4.⁸⁸



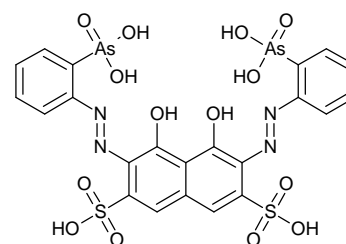
Azul de metileno

A un pH de 3,7 se puede emplear el ácido carmínico ($C_{22}H_{20}O_{13}$, CAS[1260-17-9]).⁸⁹



Ácido Carmínico

El Arsenazo III ($C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$, CAS [1668-00-4]) requiere de un pH menor, entre 2 y 4, evitando así las interferencias de calcio y magnesio. El aluminio se enmascara con sulfosalicilato, mientras que pequeñas cantidades de uranio, hierro y muchos metales divalentes se evitan con dietiltiocarbamato.⁹⁰



Arsenazo III

Todos estos indicadores no tienen una gran selectividad, por lo que pueden aparecer interferencias procedentes de otros metales en disolución. Además, las disoluciones de los indicadores que contienen el grupo azo se alteran con facilidad, y en muchos casos se deben preparar de nuevo cada semana. La disolución de murexida se prepara diariamente.

Las valoraciones directas de lantánidos se utilizan, básicamente, en las rutinas de laboratorio, pero se han impuesto las determinaciones colorimétricas por métodos espectrofotométricos.

1.7.3. Análisis instrumental. Espectrofotometrías.

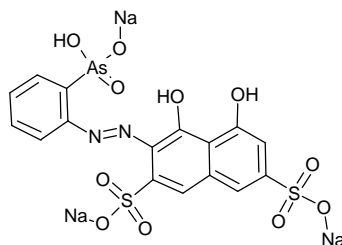
Directamente de las volumetrías de formación de complejos, se evolucionó a la medida del color del complejo formado con los elementos lantánidos. Esto implicó dejar de utilizar la observación directa del color formado visualmente, pasando a medirlo con un espectrofotómetro ultravioleta-visible o un colorímetro con el filtro adecuado a la longitud de onda de absorción del complejo. Inicialmente se intentó la determinación directa del elemento en solitario midiendo las transiciones electrónicas de los orbitales $4f$, que da alta selectividad pero muy baja absorptividad molar, excepto en el caso de terbio.⁹¹ Se puede aumentar este valor realizando una extracción líquido-líquido con un complejante fosforado, o recurrir a la formación de complejos coloreados con sustancias orgánicas en disolución. Estos compuestos no son específicos ya que actúan sobre todas las tierras raras prácticamente por igual, pero se consigue una alta absorptividad molar.⁹² Los lantánidos complejados con citrato y dietilentriaminapentaacetato (DTPA, $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, CAS [67-43-6]) se pueden medir espectroscópicamente en la región de 190-235 nm sin separación previa por las diferencias en los máximos de absorción entre los diferentes elementos del grupo de los lantánidos. Este método, sin embargo, es muy sensible a las interferencias de otros metales como cobre, plomo y mercurio.⁹³

De los indicadores utilizados en las valoraciones con EDTA se obtienen la mayoría de reactivos complejantes. Los más interesantes se pueden distribuir en dos grandes grupos, los derivados del ácido cromotrópico que contienen el grupo azo ($-N=N-$), y los reactivos del tipo trifenilmetano.

Los cromógenos derivados del ácido cromotrópico se complejan con el metal formando un anillo entre el metal, los grupos hidroxilo y un tercer grupo que puede ser un radical derivado del ácido arsénico o del fosfórico. El color lo aporta el grupo azo, mientras que la solubilidad en agua aumenta gracias a los grupos derivados del ácido sulfónico.

Kuznetsov sintetizó en 1941 los dos primeros reactivos de este grupo, el Arsenazo I y la Thorina.⁹⁴

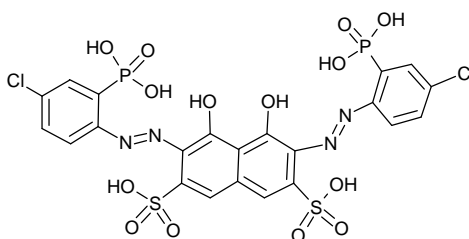
El Arsenazo I ($C_{16}H_{13}AsN_2O_{11}S_2 \cdot 3Na$, CAS [520-10-5]) forma complejos a pH neutro con una absorción máxima a una longitud de onda de 570 nm.⁹⁵



Arsenazo I

El uso de este último ha sido desplazado por el Arsenazo III, que forma complejos 1:1 a un pH entre 2 y 4 y con un máximo de absorción entre 650 y 668 nm.⁹⁶ Muestra una gran selectividad con las tierras raras y no forma complejos coloreados con cationes que tienen un radio iónico menor de 0,7-0,8 Å, como ocurre con el berilio, zinc, aluminio, galio, indio, germanio, titanio y estaño.⁹⁷ Tiene como característica destacada la capacidad de formar complejos estables.

Sustituyendo los grupos fenilarsónicos por p-clorofenilfosfónicos se obtiene el Clorofosfonazo III ($C_{22}H_{16}Cl_2N_4O_{14}P_2S_2$, CAS [1914-99-4]), cuyos complejos tienen unos máximos de absorción entre 640 y 740 nm y pueden existir en un amplio margen de pH.^{98,99}

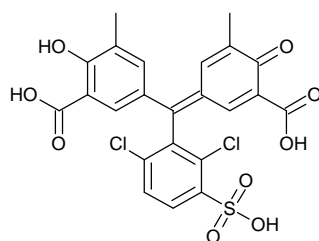


Clorofosfonazo III

A un pH entre 1,2 y 1,4 muchos de los complejos formados con alcalino térreos se descomponen mejorando la selectividad del método.¹⁰⁰

A partir de esta molécula se han sintetizado otros derivados del ácido cromotrópico que también obtienen buenos resultados, pero que tienen una menor utilización como el 2,6-dibromo-4-nitro-clorofosfonazo,¹⁰¹ el clorofosfonazo-m-NO₂ (CPA-m-NO₂),¹⁰² el clorofosfonazo-p-Cl (CPApC),¹⁰³ el tricloro-clorofosfonazo (TCCPA, ácido 2-(4-cloro-2-

fosfonofenilazo)-7-(2,4,6-triclorofenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftalendisulfónico),¹⁰⁴ el ácido 2-(4-cloro-2-fosfonofenilazo)-7-(2,6-dibromo-4-clorofenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftalen disulfónico (DBC-CPA),¹⁰⁵ o el dibromo-p-metil-clorosulfonazo (DBMCSA).¹⁰⁶ El otro grupo de reactivos de colorimétricos importante deriva del trifenilmetano. El más utilizado es el Naranja de Xilenol, con un pH óptimo entre 4 y 7, a veces también se utiliza a un pH entre 8 y 9, con las absorbancias máximas entre 572 y 620 nm.¹⁰⁷ A pH más elevado, entre 6,5 y 11,5, se utiliza el Cromo Azurol S (C₂₃H₁₃Cl₂Na₃O₉S, CAS [1667-99-8]), con unos máximos de absorbancia entre 610 y 640 nm.¹⁰⁸



Cromo Azurol S

Por último encontramos en este grupo el Aluminón (C₂₂H₂₃N₃O₉, CAS [569-58-4], sal triamónica del ácido Aurintricarboxílico).¹⁰⁹

Otros reactivos utilizados son el PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol),^{110,111} Azocalixareno (5, 11,17,23-tetrakis (o-carboxifenil) azo-25,26,27,28-tetrahidroxicalix(4)arene)¹¹² y 8-hidroxiquinolina (C₉H₇NO, CAS [148-24-3])¹¹³

Se puede aumentar la absortividad molar con la utilización junto al indicador de un tensoactivo que forma micelas y donde el complejo formado entre el metal y el colorante se disuelve. Los complejos formados en medios micelares se caracterizan por poseer una elevada absortividad molar y una mayor estabilidad en un amplio intervalo de pH.¹¹⁴ Adicionalmente se puede producir un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción, lo que consigue una mejora en la sensibilidad, pero la selectividad sigue siendo baja y las concentraciones de reactivo y tensoactivo están estrechamente relacionadas.¹¹⁵ Ejemplos de binomios entre indicador y tensoactivo son el Eriocromo azurol B en presencia de bromuro de cetildimetiltilamonio,¹¹⁶

1.7.4. Análisis instrumental. Espectroscopia atómica.

El análisis por espectroscopia atómica incluye diversas técnicas de análisis elemental que se basan en la descomposición de muestras de muy diversa índole en átomos libres, seguido de la determinación espectroscópica de su concentración.¹¹⁷

Se pueden distinguir cinco ramas principales en la espectroscopia atómica: absorción, emisión, masas, fluorescencia e ionización. De entre ellas, en el análisis de tierras raras, las más empleadas e interesantes son las tres primeras, siendo la más sensible la espectroscopia de masas.

Con la espectroscopia atómica se consiguen los límites más bajos de detección y el mayor intervalo dinámico de concentraciones, idealmente desde unos pocos átomos a una concentración del 100%, se eliminan los efectos de la matriz y las interferencias espectrales, se minimiza el tiempo y el coste necesario para la preparación de muestra y se puede pasar de un análisis de muestras de varios pasos al análisis directo de la muestra. Incluso están en estudio técnicas que permitan eliminar la necesidad de utilizar rectas de calibrado.

La mejora de los programas informáticos empleados permite obtener un mejor tratamiento del ruido, que incrementa la precisión del análisis usando modelos de correlación y algoritmos de redes neuronales.

El desarrollo de estas técnicas se ve estimulado por la demanda proveniente de la industria, investigación médica, ciencia elemental, control medioambiental, análisis forense, etc. Los últimos desarrollos tecnológicos han reducido el tamaño de los aparatos considerablemente. Mientras que los primeros ICP-AES (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*) podían ser tan grandes como un armario, los modernos ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) tienen un tamaño más comedido que permiten ser usados como equipos de sobremesa.

En los últimos años se ha producido un descenso en el desarrollo de nuevas técnicas de análisis basadas en la espectroscopia atómica, puesto que con las técnicas actuales y la instrumentación actual se pueden resolver la mayoría de muestras.

1.7.4.1. Espectroscopia de absorción atómica.

Se ha convertido en un método sencillo y muy asequible muy adecuado para los análisis de rutina realizados por personal con poca experiencia; se han producido

mejoras especialmente en la utilización de diodos láser como fuente luminosa para la muestra, lo que permite el análisis multielemental simultáneo. Estos diodos láser tienen un espectro de emisión muy estrecho, lo que eliminaría la necesidad de utilizar un monocromador o espectrofotómetro para la detección.¹¹⁸

La forma de conseguir la atomización de la muestra diferencia las distintas técnicas de absorción atómica.¹¹⁹ La más utilizada es la llama (AAS, *Atomic absorption spectroscopy*), en la que primero la muestra es convertida en un aerosol que es arrastrado por la corriente del gas de combustión, excepto aquellas gotículas más grandes que cuando la corriente de la muestra golpea un perla de vidrio coalescen y caen al desecho.

Para el análisis de las tierras raras se consiguen buenos resultados empleando una llama de acetileno y óxido nitroso, que en cantidades estequiométricas obtiene una temperatura de 2800°C, con la que se pueden analizar percloratos de lantánidos.¹²⁰ Sin embargo la sensibilidad de la determinación de los lantánidos es muy inferior a la que se obtiene para otros elementos como el cobre, zinc y níquel. Estos problemas surgen de la formación de óxidos refractarios estables no volátiles¹²¹ y se pueden reducir añadiendo cloruro potásico.

Otra gran desventaja es la eficacia de la atomización. La mayor parte del aerosol formado contiene gotas demasiado grandes para ser transportadas por el gas de combustión y por lo tanto casi el 95% de la muestra no alcanza la llama. Además, la gran cantidad de gas diluye la muestra. Una forma de aumentar la sensibilidad es utilizar disolventes miscibles con el agua que producen menor solvatación y tensión superficial que el agua, lo que mejora el resultado de la determinación. Para este propósito se ha utilizado el metanol.¹²²

Otra mejora consiste en medir de forma indirecta la concentración de los lantánidos, midiendo un catión más sensible a la técnica como el magnesio; se forma un complejo entre el magnesio, el lantánido y la purpurina (1,2,4-trihidroxiantraquinona, C₁₄H₈O₅, CAS [81-54-9]) y luego el complejo formado es extraído en metil isobutil cetona a pH neutro y analizado en la llama.¹²³

También se puede aumentar la sensibilidad utilizando una atomización electrotérmica en lugar de una llama. Destaca el horno de grafito, que da lugar a una técnica separada

de la absorción atómica (ETA-AAS, *Electrothermal atomic absorption spectrometry*). Permite trabajar con cantidades muy pequeñas de muestra e incluso con muestras sólidas, sin embargo, se produce un aumento de las interferencias debidas a la matriz. Gracias a que los elementos lantánidos tienen menor tendencia a formar carburos estables a alta temperatura, se pueden alcanzar mejores valores de sensibilidad, especialmente con tubos recubiertos pirolíticamente.¹²⁴

Con el horno de grafito se han determinado lantánidos en muestras geológicas¹²⁵ y también se ha modificando el horno de grafito con una camisa de tántalo para medir muestras metálicas.¹²⁶

1.7.4.2. Espectroscopia de emisión atómica.

En el campo de la espectroscopia de emisión atómica, la técnica más utilizada es la de ICP-AES (también conocida como ICP-OES, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Dichos instrumentos fueron introducidos comercialmente hace más de 35 años.

Además de la forma más común de usar un plasma de argón acoplado inductivamente a presión atmosférica, existen otras propuestas para crear el plasma, como el plasma de corriente directa (DCP, *direct current plasma*), descarga luminescente (GD-OES, *glow discharge optical emission spectrometry*), plasma inducido por microondas (MPT-AES, *microwave plasma torch atomic emission spectrometry*), así como descargas acopladas inductivamente a presión reducida.^{127,128}

Cuando se aplica la técnica de ICP-AES a la determinación de lantánidos, aparece una serie de interferencias producidas por las líneas de emisión excitadas de otros elementos del mismo grupo.¹²⁹ También se producen interferencias procedentes de la matriz en el caso de muestras geológicas donde las tierras raras están en muy baja concentración, por lo que se escogen distintas longitudes de onda dependiendo de la concentración del analito.¹³⁰

Se pueden separar las tierras raras de la matriz y realizar una preconcentración,¹³¹ o precipitarlas con oxalato en muestras geológicas.¹³² Se ha utilizado la técnica para determinar el contenido en muestras de acero,¹³³ y se ha intentado incrementar la sensibilidad introduciendo la muestra de forma directa a través de un pequeño horno de grafito colocado en la corriente del gas transportador.¹³⁴

A pesar de la introducción del ICP-MS, el ICP-AES sigue siendo una técnica útil, que ha cambiado poco desde su introducción en el mercado, salvo el sistema detector que ha pasado de monocromático, con un análisis secuencial, a policromático, sistema simultáneo. Desde la década de los noventa el número de publicaciones donde aparece la técnica de ICP-MS se ha incrementado mucho, manteniéndose estable las de ICP-AES.¹³⁵

1.7.4.3. Espectrometría atómica de masas.

Existen diferentes métodos de ionización en la espectrometría de masas, como las fuentes de plasma (impacto electrónico, intercambio de carga por colisión, reacciones químicas en plasma o bombardeo iónico de iones secundarios de la superficie) e ionización electrotérmica (filamentos calientes y hornos de grafito).¹³⁶

El ICP-MS es la técnica líder en el análisis elemental debido a sus capacidades de alta sensibilidad, análisis multicomponente, velocidad y versatilidad.¹³⁷ Representa el punto de referencia para el resto de métodos de análisis. Permite la determinación de docenas de elementos en concentraciones de aproximadamente $10^{-9}\%$ en muestras sólidas y aproximadamente $10^{-13}\%$ en disoluciones acuosas ideales, con un intervalo dinámico de 9 órdenes de magnitud.

Esta técnica se aplica al análisis de las tierras raras en infinidad de tipos de muestras, como geológicas,¹³⁸ sedimentos,¹³⁹ aguas ácidas de mina,¹⁴⁰ agua de mar,¹⁴¹ aguas subterráneas,¹⁴² etc. La concentración de elementos de tierras raras puede dar una idea del origen de una roca y es especialmente útil en muestras de esquistos para hallar fuentes de depósitos de petróleo y gas natural.¹⁴³

Se pueden determinar valores muy bajos de concentración cuando se eliminan los efectos de la matriz acoplado al sistema detector una separación previa, como una columna intercambiadora,¹⁴⁴ o conseguir la separación entre los diferentes elementos lantánidos acoplado al detector un sistema HPLC.¹⁴⁵ También se pueden alcanzar mejores valores si se elimina la matriz por coprecipitación, seguido de una preconcentración,¹⁴⁶ o una adición estándar de tulio para corregir los errores de la disolución de la muestra.¹⁴⁷

En las muestras en las que la relación entre lantánidos ligeros y pesados es alta, la formación de óxidos e hidróxidos en el plasma puede producir significativas

interferencias en la determinación de los pesados, especialmente en el caso de gadolinio, disprosio, erbio e yterbio.¹⁴⁸ La presencia de bario interfiere fundamentalmente con europio, especialmente cuando la relación entre ellos es 200:1.¹⁴⁹

Una variación de la técnica procede del uso de un láser para producir la ablación de la muestra sólida,¹⁵⁰ lo que permite utilizar las pastillas preparadas para la difracción de rayos X con buenos resultados. La muestra se prepara mezclándola con seis veces su peso de Spectromelt A12 (mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio).

Otra modificación de la técnica es la utilización de un detector por tiempo de vuelo (ICP-TOFMS, *inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer*) que permite reducir el problema de la muestra y el tiempo de resolución que presenta la técnica de análisis más común basada en un cuádruplo del ICP-AES.

1.7.5. Otras técnicas de análisis.

Existen otras técnicas de análisis de tierras raras. La que se suele utilizar como referencia es la difracción de rayos X¹⁵¹ y la microsonda de electrones, variación de la anterior técnica que permite analizar pequeñas superficies utilizando un microscopio electrónico.¹⁵²

Se ha utilizado la espectrometría de masas con fuente iónica (ESI-MS, *electrospray ionization mass spectrometry*) para analizar los cationes solvatados de los lantánidos en disolución acuosa,¹⁵³ también se han estudiado algunas muestras biológicas mediante el análisis por activación de neutrones (NAA, *neutron activation analysis*),¹⁵⁴ electroforesis capilar,¹⁵⁵ así como algunos estudios polarográficos y voltamétricos.¹⁵⁶

1.8. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE ESPECIES QUÍMICAS POR EXTRACCIÓN. MEMBRANAS LÍQUIDAS.

La separación de compuestos y elementos químicos ha representado un gran campo de estudio desde el inicio de la química. La extracción se ha utilizado durante siglos en operaciones de enriquecimiento, no limitadas a las separaciones con disolvente, aplicadas a todas las operaciones en las que un elemento pasa de una fase a otra, como la lixiviación alcalina de las cenizas de madera o la recuperación de plata con mercurio.

La habilidad de una sustancia para distribuirse entre una disolución acuosa y un disolvente orgánico inmiscible se ha aplicado durante mucho tiempo en las operaciones de separación y purificación de sustancias, tanto para conseguir dejar los productos no deseados en la fase acuosa, como para extraerlos en la fase orgánica.

Las propiedades de los disolventes orgánicos hacen que las especies disueltas en ellos tengan que ser eléctricamente neutras.

Las sustancias que prefieren la fase orgánica se denominan lipofílicas o hidrofóbicas, mientras que las que prefieren el agua se llaman hidrofílicas o lipofóbicas; por lo tanto una sustancia inorgánica hidrofílica, se tiene que convertir primero en hidrofóbica, para entrar en la fase orgánica.

Recientemente se ha producido un gran desarrollo de la extracción líquido líquido con disolventes inmiscibles entre ellos. Cuando dos líquidos de este tipo se ponen en contacto se crea una interfase donde tienen lugar los procesos de transferencia de masa entre los dos líquidos. En tales condiciones se establece un reparto entre ambas que se puede cuantificar mediante el denominado coeficiente de distribución D , que la IUPAC define como el cociente entre la concentración de todas las especies que contienen al metal en la fase orgánica y la concentración de todas las especies que contienen al metal en la fase acuosa.¹⁵⁷

$$D_M = \frac{\text{Concentración de todas las especies conteniendo M en la fase orgánica}}{\text{Concentración de todas las especies conteniendo M en la fase acuosa}} = \frac{[M]_{t,org}}{[M]_{t,aq}}$$

La idea de utilizar una fina capa orgánica líquida separando dos fases acuosas aparece como muy atractiva por que el valor de D_M en líquidos es tres o cuatro veces mayor que en polímeros sólidos y en membranas inorgánicas.¹⁵⁸ De esta forma se crea lo que se denomina membrana líquida (LM).

En estos dispositivos, el transporte de sustancias químicas se produce al ocurrir simultáneamente procesos de extracción y reextracción. No se alcanza un equilibrio sino que es un proceso cinético. En muchos procesos de extracción con una membrana líquida, el contacto entre fases ocurre sin la dispersión de las mismas. La idea de realizar separaciones con sistemas constituidos con tres fases no es demasiado antigua. Los primeros artículos sobre separaciones realizadas con membranas líquidas soportadas (SLM) aparecen en 1967.^{159,160}

Los métodos de separación con sistemas de dos fases con una interfase inmobilizada en un soporte son relativamente recientes. El primer artículo donde se describe tal proceso fue publicado en 1984 por Kim.¹⁶¹

Incluso se han encontrado aplicaciones industriales para sistemas con interfases inmobilizadas.¹⁶²

1.8.1. Mecanismos de transporte en membranas líquidas.

Al combinarse en un solo proceso la extracción y la reextracción se consigue el enriquecimiento de una sustancia en una sola etapa, reduciendo de manera importante la cantidad de la fase orgánica necesaria análoga en una extracción líquido líquido.¹⁶³

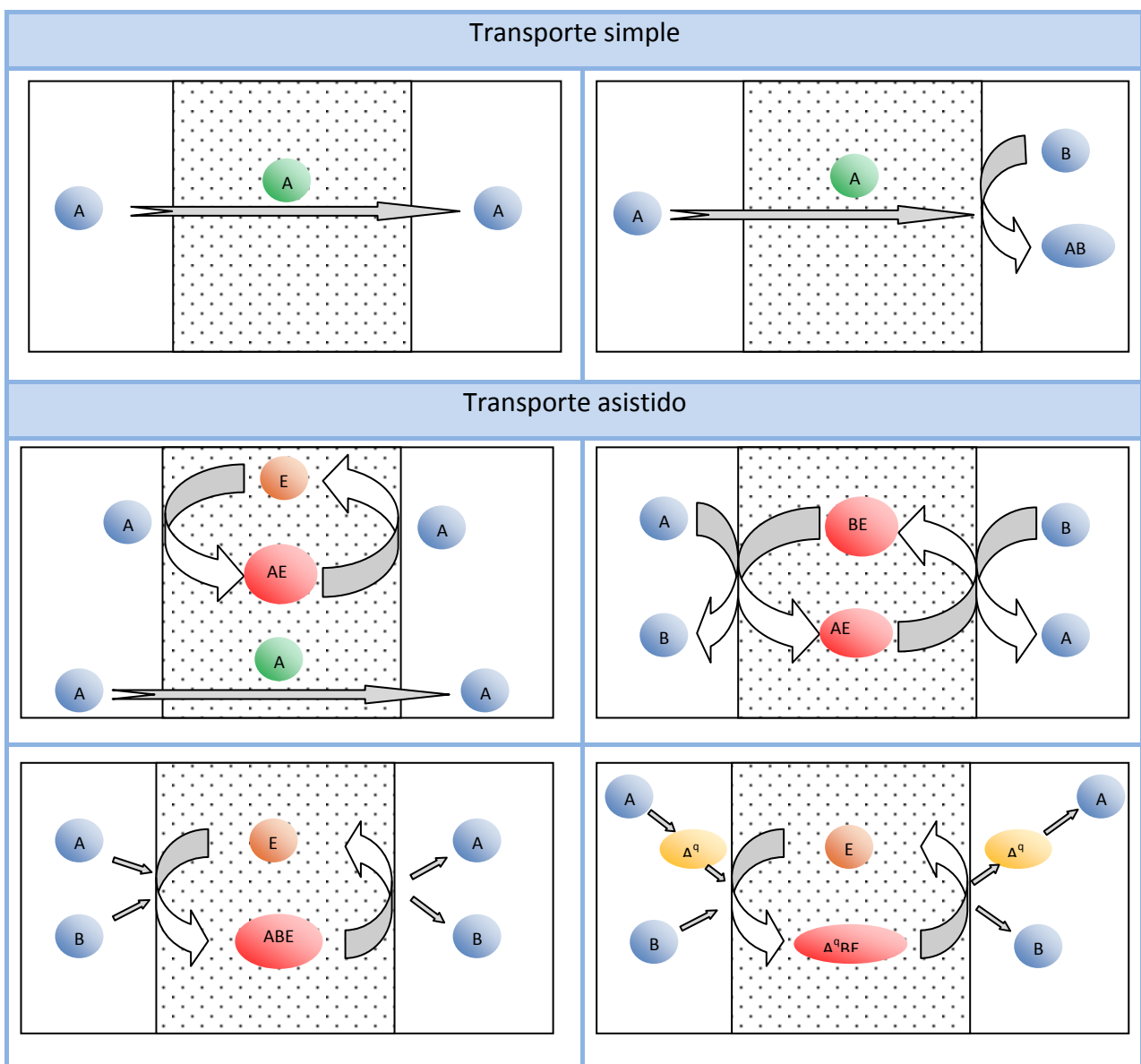
Los mecanismos de transporte se pueden clasificar en dos grandes grupos:¹⁶⁴

1. **Transporte simple.** La membrana líquida la forma un disolvente inmisible sin reactivo, pudiéndose encontrar dos mecanismos:
 - Extracción simple. Las sustancias químicas atraviesan la membrana líquida debido a su solubilidad en ella, el transporte se detiene cuando se alcanza la concentración de equilibrio.
 - Extracción con reacción química en la disolución receptora. El transporte se incrementa por la presencia de un reactivo en la disolución receptora que reacciona con la especie transportada.
2. **Transporte asistido.** La membrana líquida contiene un agente que realiza el transporte de las sustancias que se transfieren desde una fase cargada a una fase receptora. Hay cuatro posibilidades:
 - Transporte facilitado. Las sustancias químicas atraviesan la membrana líquida debido a su solubilidad en ella, pero también reaccionan con un agente transportador.
 - Contra-transporte acoplado. La sustancia forma un compuesto con un reactivo que se encuentra en la membrana líquida, que lo extrae de la disolución cargada y lo difunde hasta la disolución receptora donde se produce el proceso inverso. Se produce un contra-transporte en relación estequiométrica de dos especies, una en la disolución cargada y

otra en la receptora. La fuerza impulsora es la distinta concentración de la especie que se encuentra en la disolución receptora

- Co-transporte acoplado. La especie de interés se transporta conjuntamente con otra que se encuentra en la disolución cargada, y que resulta necesaria para mantener la neutralidad de las sustancias formadas en la membrana. La fuerza impulsora es la diferencia de concentración de la especie co-transportada.
- Transporte primario activo. Es similar al anterior pero en este caso se produce una reacción redox que actúa como fuerza impulsora.

Tabla 1-9. Ejemplos de mecanismos de transporte en membranas líquidas.



1.8.2. Tipos de membranas líquidas.

En todas las membranas líquidas se encontrarán tres fases líquidas separadas entre ellas gracias a la inmiscibilidad. La fase que contiene la especie de interés a menor concentración se denomina fase de carga, la fase que actúa de barrera física y que contiene o no el extractante es la fase membrana y por último, la fase donde se reextrae la especie de interés es la fase receptora.

Las membranas líquidas se suelen clasificar en tres grandes grupos, de acuerdo al formato físico que adoptan: de volumen (capa gruesa), soportadas y de emulsión. Presentan una serie de ventajas que se pueden resumir en:

- Las especies pueden ser bombeadas en contra de su gradiente de concentración.
- Se pueden conseguir factores de separación elevados en una sola etapa.
- Se requiere bajo coste de inversión y operacional.
- Se pueden utilizar reactivos caros y sofisticados porque se necesita un volumen reducido de disolución orgánica.
- Se consiguen factores de concentración elevados.

1.8.2.1. Membranas líquidas de volumen (BLM).

En esta disposición se tienen tres fases: la fase cargada, la fase receptora y la fase orgánica que actúa como membrana. Esta última fase tiene un volumen considerable y dependiendo de su densidad se dispondrá por encima o por debajo de las otras dos fases. Utilizadas para pasar de los estudios de extracción líquido-líquido a los de membrana líquida, al menos existen cinco configuraciones básicas tal y como se muestra en la Figura 1-7; membrana de volumen en capas,¹⁶⁵ membranas de volumen con laminas de contacto,¹⁶⁶ membranas de volumen en un sistema de doble dispersión,¹⁶⁷ membranas de volumen con una emulsión y una interfase inmovilizada en una lámina microporosa¹⁶⁸ y membrana de volumen con dos interfases inmovilizadas en una pared microporosa,¹⁶⁹ ya sea plana, de fibra hueca o en espiral. Son de gran utilidad para realizar estudios cinéticos y de verificación del sistema químico escogido en estudios previos de extracción líquido-líquido. Algunas de estas disposiciones podrían ser utilizadas a nivel industrial, aunque presentan algunos

inconvenientes debido a que se requiere mayor cantidad de disolución orgánica que en otras configuraciones. La configuración de membrana con dos interfases inmobilizadas proporciona una buena estabilidad y, por ejemplo, con un módulo de 48 cm de largo con fibra hueca de polipropileno se ha estudiado la extracción de ácido cítrico al 10% utilizando una membrana con un 40% en volumen de trioctylamina en xileno. El flujo de ácido cítrico se mantuvo estable en un periodo de dos meses.¹⁷⁰

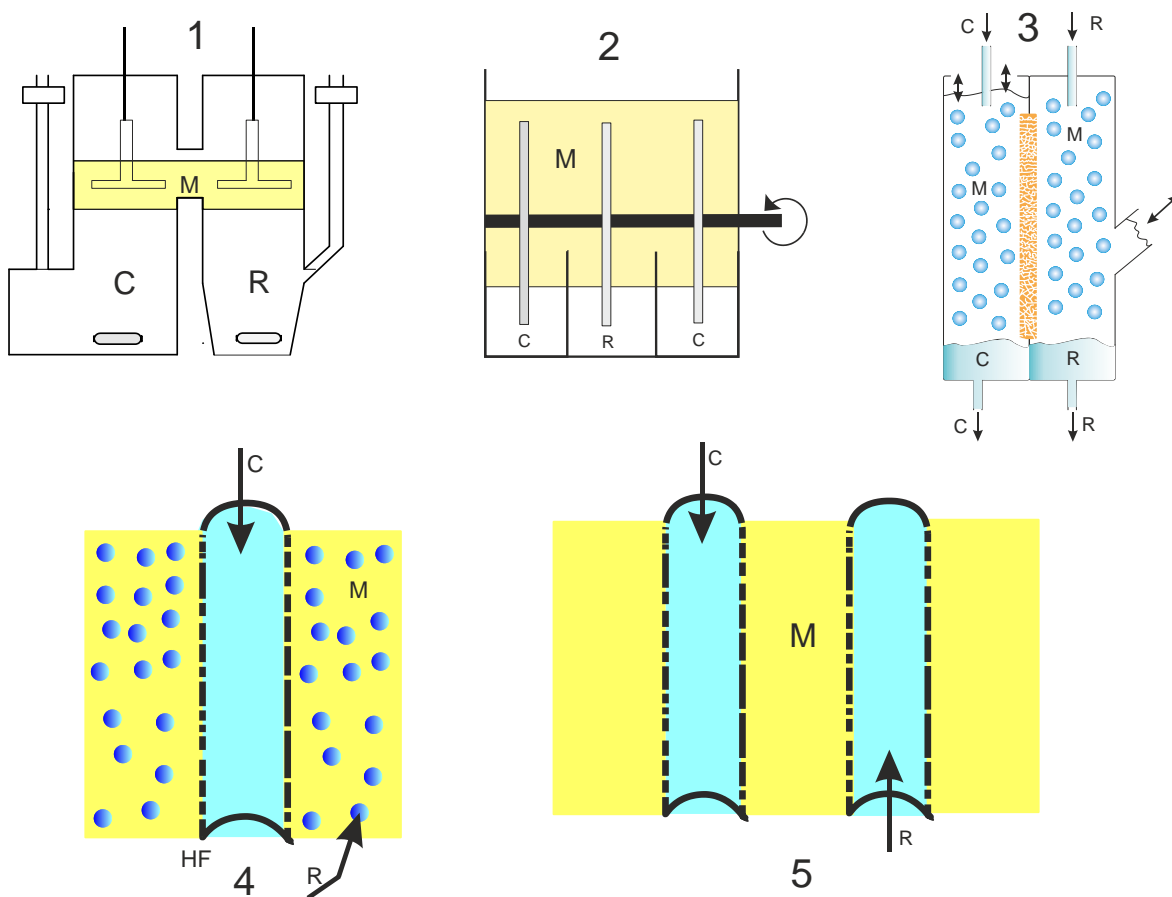


Figura 1-7. Diferentes configuraciones de las membranas líquidas de volumen (BLM). 1: BLM en capas, 2: BLM con láminas de contacto, 3: BLM en un sistema de doble dispersión, 4: BLM con una emulsión y una interfase inmobilizada, 5: BLM con dos interfases inmobilizadas. C: Disolución cargada, R: Disolución receptora, M: Membrana líquida, HF: Fibra hueca, *hollow fiber*.

1.8.2.2. Membranas líquidas de emulsión (ELM).

Fueron desarrolladas por Li¹⁷¹ en 1968 para separar hidrocarburos, también denominadas membranas líquidas tensoactivas, consisten en la formación de una emulsión entre la fase orgánica que actúa de membrana líquida y la fase receptora, para posteriormente dispersar esta emulsión en la fase cargada, cuyo volumen es

mucho mayor que la fase receptora, lo que permite obtener un factor de concentración muy alto. Permiten también la formación sencilla del caso opuesto, en que la fase de membrana es acuosa y el resto de fases son orgánicas. Para designarlas se utiliza la notación agua/aceite/agua ($W_1/O/W_2$) y aceite/agua/aceite ($O_1/W/O_2$). Las ELM son estabilizadas gracias a la formación de una película de surfactante en la interfase, el cual produce una resistencia a la transferencia de masas muy importante.¹⁷² Las mayores dificultades en la utilización de este tipo de membranas proceden de la estabilidad de la emulsión, pues ésta debe resistir la necesaria agitación durante la extracción, y a la vez su posterior ruptura para recuperar la fase interna de la emulsión. Los tamaños usuales de las gotas dentro de la emulsión están en el orden de 1 a 10 μm , mientras que los glóbulos de emulsión en la fase cargada son de un tamaño entre 0,5 y 3 mm.

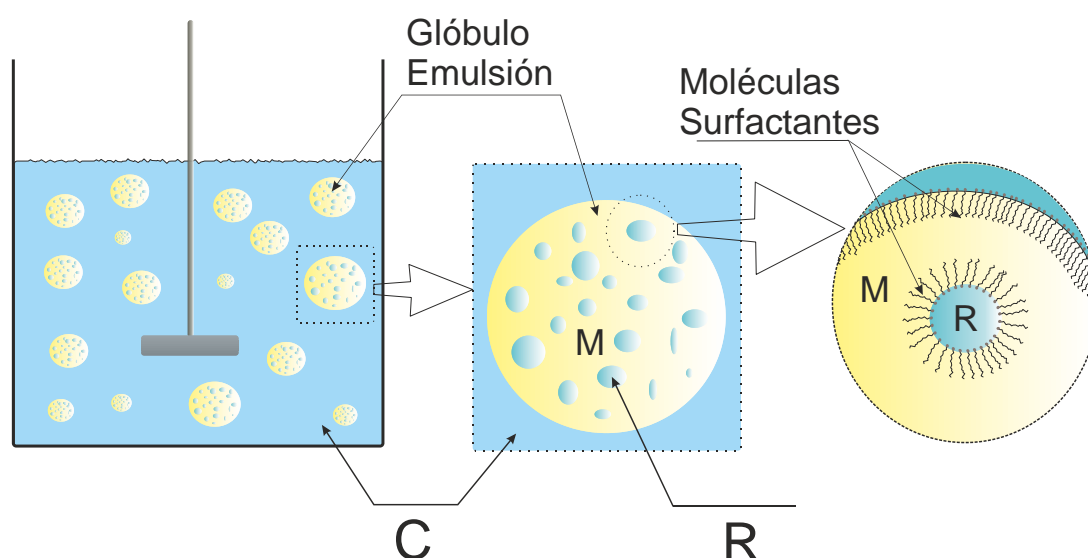


Figura 1-8. Esquema de la estructura de una membrana líquida de emulsión.

1.8.2.3. Membranas líquidas soportadas (SLM).

Las membranas líquidas soportadas en los poros de un polímero inerte, que actúa como soporte, se realizan sumergiendo el mismo en la disolución orgánica, que además, ya contiene el agente extractante.¹⁷³ En el caso de las membranas de inclusión polimérica (PIM), la membrana líquida se introduce en el polímero durante la fabricación del mismo. Se podría decir que el polímero es plastificado por la membrana líquida.¹⁷⁴

Las SLM permiten una gran variedad de formatos, pudiéndose clasificar según su geometría, tal y como se muestra en la Figura 1-8, en:

- **SLM Laminar.** Formada por una lámina de material polimérico micro poroso con características hidrofóbicas, que tras ser impregnada con la disolución orgánica se coloca entre la disolución cargada y la receptora.
- **SLM en fibra hueca (HFSLM).** La lámina de material polimérico la forman tubos capilares cuyas paredes son micro porosas. Al igual que las anteriores se impregnan con la disolución orgánica para crear la membrana líquida.

Uno de los mayores inconvenientes de este tipo de membranas es sin duda su estabilidad y su escaso tiempo de vida, lo que ha llevado al desarrollo de algunas técnicas que permitan su continua regeneración,¹⁷⁵ o incluso su protección con láminas muy finas de resina epoxi¹⁷⁶ o de poliamida.¹⁷⁷ A pesar de estos desarrollos no se han realizado explotaciones industriales de las membranas líquidas soportadas.

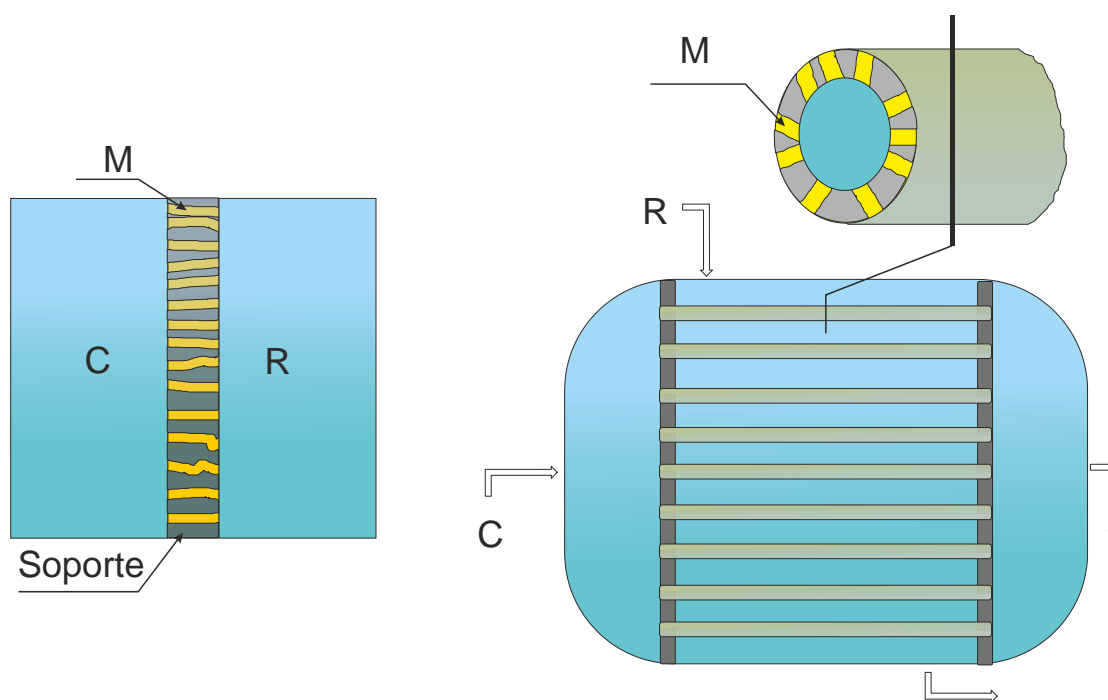


Figura 1-9. Configuraciones de las membranas líquidas soportadas . A la izquierda configuración laminar y a la derecha configuración tubular o de fibra hueca. C: Disolución cargada, R: Disolución receptora, M: Membrana líquida.

1.9. EXTRACCIÓN DE LANTÁNIDOS.

Los elementos del grupo de los lantánidos son muy difíciles de separar entre ellos por métodos tradicionales debido a la similitud de sus propiedades químicas. Las técnicas utilizadas originalmente, de forma parecida a los metales preciosos, necesitan laboriosas recristalizaciones y precipitaciones fraccionadas. Estas técnicas no permiten conseguir las cantidades significativas de los compuestos puros que necesita la industria electrónica. El primer método en ser utilizado fue el de las resinas de intercambio iónico, pero al tener éstas poca capacidad de retención, se necesita emplear columnas muy grandes y tienen que funcionar en discontinuo, por lo que este método ha sido superado por la extracción con disolvente. Ambas técnicas se basan en la reducción sostenida del radio iónico en el grupo de los lantánidos, que da lugar a un incremento en la acidez o a una reducción de la basicidad al incrementarse el número atómico. Esto causa una ligera variación en los coeficientes de formación de los complejos metal-extractante, permitiendo la unión preferente a una resina de intercambio iónico o la extracción del complejo formado en la fase orgánica. Las variaciones en los coeficientes de formación entre elementos adyacentes son muy pequeñas. Este hecho hace que se necesiten muchas etapas para conseguir la separación entre elementos¹⁷⁸ en las aplicaciones industriales basadas en la extracción líquido líquido. Los extractantes se clasifican, según el tipo de interacción que realizan con los cationes, en diferentes familias.

- **Solvatación.** Extractantes que contienen oxígeno hacen que las moléculas inorgánicas sean solubles en disolución orgánica.
- **Asociación iónica.** Compuestos de amina que forman complejos aniónicos o pares iónicos (intercambio aniónico).
- **Formación de compuestos.** Extractantes ácidos o quelatantes que extraen cationes (intercambio catiónico).¹⁷⁹

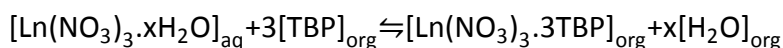
Tabla 1-10. Algunos extractantes habituales utilizados en la separación de metales.¹⁸⁰

Tipo	Substancia activa	Nombre comercial
Extractantes solvatantes		
Esteres fosfóricos	Tri-n-butil fosfato	TBP
Esteres fosfónicos	Dibutilfosfonato	DBBP
Óxidos de fosfina	Tri-n-octilfosfina	Cyanex 921
	Mezcla de óxidos de fosfina	Cyanex 923
Sulfuros de fosfina	Sulfuro de tri-isobutil fosfina	Cyanex 471X

Extractantes de amina		
Aminas primarias	Terc-alquil amina (mezcla isomérica en el intervalo C12-C14)	Primene 81R
	Terc-alquil amina (mezcla isomérica en el intervalo C16-C22)	Primene JMT
Aminas secundarias	N-dodecil-1,1,3,3,5,5-hexametilhexil amina	Amberlite LA2
Aminas terciarias	Tri-isooctil amina	Alamine 336
	50% mezcla de tri-octil amina y tri-decil amina	Hostarex A324 Hostarex A327
	Tridodecil amina	Alamine 304
Sales de amonio cuaternario	Cloruro de tri-octilmetil amonio	Aliquat 336
Extractantes ácidos		
Ácidos fosfóricos	Ácido mono-2-etilhexil fosfórico	M2EHPA
	Ácido di-2-etilhexil fosfórico	D2EHPA, DP-8R, TOPS-99
Ácido fosfónico	Ácido 2-etilhexil fosfónico ester mono-2-etilhexil	PC88A
Ácido fosfínico	Ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico	Cyanex 272
	Ácido di-2,4,4-trimetilpentil ditio fosfínico	Cyanex 301
Hidroxibenzofenona oximas	5-dodecilsalicil aldoxima	LIX 860 series, LIX 622
	5-nonilsalicil aldoxima	Acorga P50 y P5000 series, Acorga PT5050, Acorga M5640
	2-hidroxi-5-nonilaceto fenona oxima	LIX 84
	Mezclas de ketoximas y salicil aldoximas	LIX 984
β-dicetonas		LIX 54

1.9.1. Extractantes solvatantes.

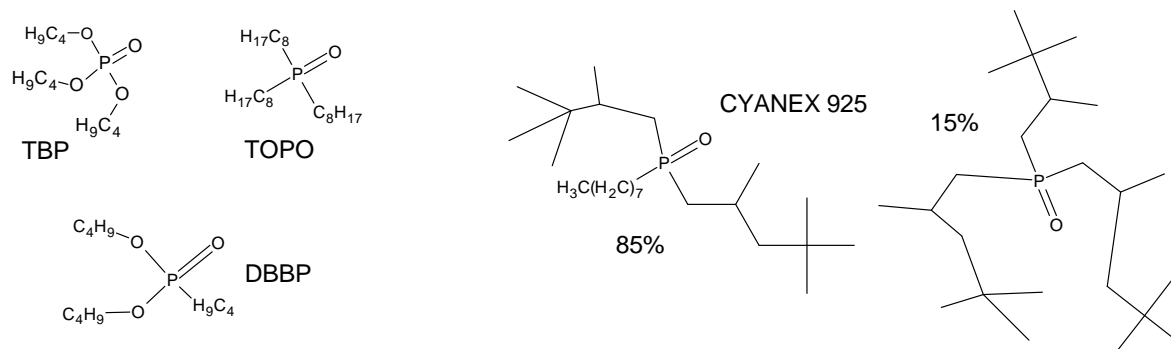
Poseen átomos donadores de electrones y forman complejos con los lantánidos mediante solvatación. Como se debe mantener la neutralidad iónica, se co-extraen con un anión presente en la disolución acuosa. Al ser compuestos muy polares reemplazan algunas o todas las moléculas de agua presentes en la primera esfera de coordinación del ión lantánido. Los más importantes son los compuestos que contienen un enlace fósforo oxígeno, pudiendo ser fosfato, fosfonato, fosfinato y óxido de fosfina. El más importante de todos ellos es el tri-n-butil-fosfato (TBP, C₁₂H₂₇O₄P, CAS [126-73-8]). Éste interacciona con los iones lantánidos de la forma que recoge el equilibrio siguiente:



Sin embargo, el sistema presenta una complicación adicional porque el TBP tiene la habilidad de extraer ácido nítrico como HNO₃·xTBP,¹⁸¹ el cual compite con los lantánidos; así que el proceso se optimiza en términos de pH elevado y fuerza iónica elevada, pero baja concentración de ácido nítrico.

Otros derivados organofosforados utilizados con el mismo propósito son el dibutilbutil fosfonato (DBBP) y el óxido de trioctil fosfina (TOPO),¹⁸² ambos tienen una menor utilización que el TBP.

Otra opción es realizar la extracción de los lantánidos desde disoluciones saturadas de cloruro con Cyanex 925, que en realidad es una mezcla comercial del óxido de tri (2,4,4-trimetilpentil) fosfina y el óxido de di (2,4,4-trimetilpentil) octil fosfina de la empresa *Cyanamid Corporation*.¹⁸³



1.9.2. Extractantes de amina.

Este grupo de extractantes actúan como líquidos de intercambio iónico y necesitan que los iones en disolución acuosa se encuentren complejados para poder ser extraídos. Las aminas utilizadas se encuentran en todas las variedades de sustitución posible, desde las primarias a los haluros de amonio cuaternario. Previamente a ser utilizadas, se tiene que conseguir formar en medio orgánico la sal utilizando para ello una sal amónica o sódica.

En general, la extracción de los iones trivalentes de los lantánidos, utilizando extractantes de amina, padece muchas de las limitaciones de los agentes solvatantes organofosforados. De hecho, están muy limitadas desde el momento en que los metales son extraídos como complejos aniónicos. Únicamente octadecil amina (Primene JM-T) y n-bencil heptadecil amina (Bz-Hp-DA), del grupo de aminas primarias y secundarias, muestran alguna utilidad para separar lantánidos entre sí. Las aminas terciarias extraen deficientemente lantánidos de sistemas en medio nitrato diluido, pero lo hacen fuertemente de disoluciones concentradas de nitrato de baja acidez.

Los compuestos de amonio cuaternario son análogos a las resinas de intercambio aniónico de tetraalquil amonio. Ofrecen ventajas sobre estas resinas por su habilidad

solvatante que incrementa los factores de separación, lo cual requiere una relativa baja concentración de sal para obtener la separación de lantánidos, comparada con los sistemas de nitrato-aminas terciarias.

Utilizando agentes quelatantes disueltos en la fase orgánica como el 2,3-naftalendiol (DHN) y el cloruro de bencildimetiltetradecil amónico (Zephiramina) se consigue la separación entre los lantánidos, necesitando cada ión trivalente tres moléculas de DHN y dos de Zephiramina para ser extraído.¹⁸⁴

Con el uso de las diglicolamidas se pueden extraer los iones lantánidos de disoluciones ácidas, Min et al¹⁸⁵ describen el método utilizando N,N'-dimetil-N,N'-dioctil-3-oxaglicolamida en cloroformo desde una disolución acuosa que contiene ácido nítrico.

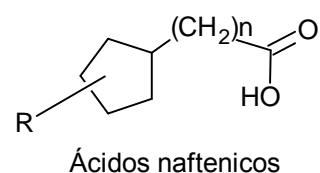
1.9.3. Extractantes ácidos.

Esta clase de compuestos se utilizan comercialmente para realizar la separación de los lantánidos. Actúan mediante un proceso de intercambio de cationes, intercambiando protones por el metal y formando complejos que son extraídos hacia la fase orgánica y por lo tanto dependen del pH de la disolución. Los más importantes son los derivados del ácido carboxílico y del ácido fosfórico. Los factores de separación entre elementos adyacentes siguen el orden ácido fosfínico » fosfónico > fosfórico > carboxílico.¹⁸⁶

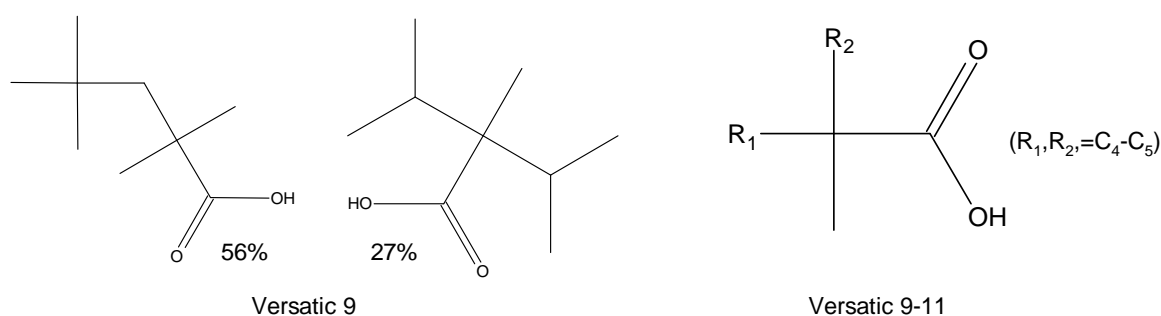
1.9.3.1. Ácidos carboxílicos.

Existen algunos procesos industriales basados en ellos, sobre todo con el ácido versático. Forman complejos débiles y necesitan para su formación de una elevada relación entre metal y ligando. Se ven muy afectados por la propiedades del disolvente pues tienen mucha tendencia a formar dímeros y polímeros en disolución orgánica.

Existen dos grandes familias: los derivados del ácido nafténico,¹⁸⁷ obtenidos de la destilación del petróleo y que son un grupo de ácidos cicloalifáticos monocarboxílicos con un peso molecular en el intervalo entre 170 y 330, y los ácidos



versáticos, siendo los más utilizados el Versatic 9 (mezcla de dos derivados del ácido versático conteniendo 9 carbonos) y el Versatic 9-11 (mezcla de ácidos carboxílicos terciarios conteniendo entre 9 y 11 carbonos, CAS [71700-95-3]). También presentan una estructura similar el Versatic 10 (ácido neodecanoico, CAS [26896-20-8]).



Su uso comercial se ve limitado por las pérdidas de extractante hacia la disolución acuosa, la fuerte tendencia a la formación de emulsiones y su baja cinética de extracción.

Se ha estudiado la posibilidad de aumentar la funcionalidad del extractante uniendo un éter corona con un grupo carboxilo, lo que consigue un efecto autosinérgico. Por ejemplo, se ha utilizado el ácido Sym-dibenzo-16-corona-5-oxiacético en cloroformo para aumentar los factores de separación entre tierras raras.¹⁸⁸

1.9.3.2. Ácidos fosfóricos.

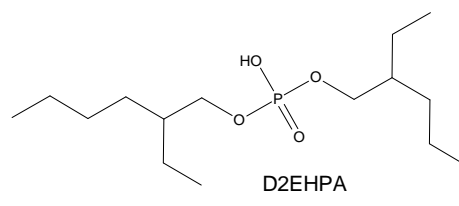
Inicialmente este tipo de extractantes fue desarrollado para encontrar compuestos organofosforados útiles para el procesamiento del combustible nuclear. Con el uso del TBP se encontró que los productos de su hidrólisis ácida, los ácidos mono y dibutil fosfóricos, eran en sí mismos muy eficientes como extractantes.

Dentro de esta categoría se encuentran los ácidos alquifosfóricos, fosfónicos y fosfínicos. Tienen una gran tendencia a la formación de dímeros y grandes agregados en disolución orgánica. El tipo de grupo alquilo o arilo de los organofosfatos determina la naturaleza ácida del reactivo. Cuando se incrementa la longitud de la cadena o se aumenta la ramificación de los sustituyentes se reduce la fuerza ácida.

Es posible realizar ciertas generalizaciones respecto a la extracción de metales en función de las propiedades de los iones. Conforme se incrementa la carga del ión, aumenta su extractabilidad. Cuando los iones tienen la misma carga la extracción varía inversamente a su radio iónico. Este hecho permite utilizar sales sódicas o amónicas de estos extractantes.

La cantidad de extractantes disponibles en este grupo es inmensa y no es posible mencionarlos a todos. En general se pueden representar como $A_1A_2PO_2H$, donde A_1 y A_2 representan los sustituyentes que pueden ser los grupos $-OH$, $-OR$, $-OAr$, $-R$ o $-Ar$.

De entre todos los derivados monoésteres, el ácido mono-2-etilhexil fosfórico¹⁸⁹ es el más común, mientras que entre los dialquilfosfatos es el ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA) el que recibe más atención.¹⁹⁰



Además se dispone de un número importante de ácidos fosfóricos como el ácido octilfenil fosfórico (OPPA), el ácido diisodecil fosfórico (DP-1OR), el ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil ester(PC-88A)^{191,192} y el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfónico (Cyanex 272, CAS [83411-71-6]).¹⁹³ En la década de los ochenta del siglo veinte la empresa *American Cyanamid* introdujo en el mercado los análogos mono y disulfuro del Cyanex 272, como el ácido (2,4,4-trimetilpentil) mono tiofosfónico (Cyanex 302)¹⁹⁴ y el bis(2,4,4-trimetilpentil) ditionfosfónico (Cyanex 301).¹⁹⁵ La introducción del átomo de azufre en estos compuestos baja la constante pKa de los ácidos y permite trabajar con ellos y extraer a un pH inferior al de sus análogos oxigenados.¹⁹⁶

1.9.4. Éteres corona.

Inicialmente la importancia de estos compuestos se puso de manifiesto porque son capaces de extraer metales alcalinos y alcalino-térreos. Son ligandos macrocíclicos multidentados con átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno que actúan como donadores. El enlace del metal se determina por la compatibilidad del tamaño de la cavidad del compuesto corona y el radio del ión metálico. Contienen una cavidad central hidrofílica formada por átomos de oxígeno enlazantes de poliéter, rodeados de grupos $-CH_2$ que le otorgan hidrofobicidad. Complejan a los cationes convirtiéndolos en una especie lipofílica que es entonces extraída en el disolvente orgánico. Estos complejos están compuestos de dos especies iónicas mantenidas juntas por atracción electrostática.¹⁹⁷ El papel que juega el anión también es muy importante, de tal manera que las sales que contienen aniones duros como el fluoruro o el hidróxido se solubilizan con dificultad en disolventes como el benceno, pero aniones blandos como el picrato, tricloroacetato, ioduro o tetrafenil borato son muy adecuados.¹⁹⁸ La extracción de metales con éteres corona en presencia de picratos o colorantes tiene la ventaja añadida de poder ser empleados como un método analítico;¹⁹⁹ sin embargo el elevado coste de estos compuestos macrocíclicos retrae su uso como extractantes a

gran escala. Algunas modificaciones de estos anillos con sustituyentes funcionalizados en vez de incrementar la extracción de los lantánidos la disminuyen, permitiendo la separación de los actínidos de éstos.²⁰⁰

1.9.5. Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales que tienen puntos de fusión menores a los 30°C y aunque parecen un líquido normal, no contienen moléculas sino iones. El primer líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), nitrato de etilamonio, con un punto de fusión de 12°C, fue descubierto en la primera guerra mundial cuando se buscaban nuevos explosivos. Suelen ser una combinación de cationes orgánicos que contienen nitrógeno o fósforo y aniones grandes. Se pueden encontrar combinaciones de cationes como el N-alkilpiridinio y 1-alkil-3-metilimidazolina, con aniones como cloruro, nitrato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis(trifluorometanosulfonil) imida ((CF₃SO₂)₂N⁻) y trifluorometanosulfonato (CF₃SO₃⁻). Sus principales propiedades son: permanecen como líquidos en un intervalo de 200 a 300 °C, prácticamente no tienen presión de vapor, tienen una gran estabilidad electroquímica, conductividad eléctrica, alta movilidad iónica y estabilidad química.

A pesar de que muchos autores los identifican como disolventes ecológicos o verdes, básicamente porque no se evaporan, se tiene que tener en cuenta que muchos de ellos son muy tóxicos y que descomponen en presencia de agua.²⁰¹

Los líquidos iónicos hidrofóbicos se han considerado una alternativa a los sistemas de extracción con disolvente debido a la casi nula presión de vapor y a que son ininflamables. Como contienen aniones coordinantes débiles no pueden extraer los metales de la fase acuosa sin extractantes. Los equilibrios de partición cuando se utilizan estos líquidos iónicos no son necesariamente iguales a los que se establecen cuando se utilizan disolventes orgánicos. Básicamente se produce un intercambio iónico entre la fase acuosa y los RTIL, con lo cual se produce una contaminación de la fase acuosa que complica su aplicación en sistemas de extracción.^{202,203}

Se puede reducir la cantidad de extractante necesario para conseguir la extracción de los lantánidos. Por ejemplo, empleando óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetil fosfina (CMPO) en 1-butil-3-metil-inidazoliun hexafluorofosfato ([Bmim][PF₆]), se puede reducir diez veces la cantidad de

extractante si se compara con el mismo sistema en n-dodecano. El principal problema que suelen presentar es conseguir el proceso de reextracción del metal una vez en la disolución orgánica. Se ha conseguido realizar empleando como disolución receptora ácido fórmico e hidrato de hidracina con ácido cítrico.²⁰⁴

1.9.6. Efecto sinérgico.

Una de las cuestiones respecto a los diferentes sistemas de extracción es el mecanismo químico, que depende de la naturaleza del agente extractante. Ante la cuestión de si la mezcla de dos sistemas químicos diferentes aumenta o disminuyen la extracción y la separación de las tierras raras, se puede considerar el efecto sinérgico. Este efecto ocurre cuando el coeficiente de distribución de la mezcla de los extractantes, $D_{1,2}$, es mayor que la suma de los coeficientes individuales de cada uno de ellos por separado, $D_1 + D_2$, donde 1 indica extractante 1 y 2, extractante 2. Se puede expresar el fenómeno utilizando el coeficiente de sinergia, S , calculado como:²⁰⁵

$$S = \frac{D_{1,2}}{[(D_1)] + [(D_2)]}$$

Si $S > 1$, se puede considerar que existe el efecto sinérgico, si $S = 1$, no existe tal efecto y si $S < 1$, aparece el efecto antagónico.

Se ha comprobado, cuando se utiliza una disolución de D2EHPA en keroseno con TBP, que los elementos lantánidos pesados presentan más sinergismo que los ligeros, e incluso en el caso del lantano se observa un antagonismo, lo que posibilitaría su separación.

En general se recurre a la mezcla de un extractante catiónico y un solvatante, pero también se han utilizado extractantes que por sí solos no son capaces de realizar la extracción en ciertas condiciones y sin embargo actúan como agentes sinérgicos. Por ejemplo, algunos éteres corona como el dibenzo-18-corona-6 (DB18C6) y dibenzo-24-corona-8 (DB24C8) en 1,2-dicloroetano que no son capaces de realizar la extracción de los lantánidos y sin embargo incrementan los factores de separación de las tierras raras cuando se añaden al extractante ácido 8-hidroxiquinolina (HQ).²⁰⁶

1.10. OBJETIVOS.

Una vez examinada la importancia tecnológica que presentan en la actualidad los metales incluidos en el grupo de los lantánidos y las dificultades que se encuentran para su separación, debido a la similitud de sus propiedades físico químicas y a que suelen encontrarse juntos en los minerales más explotados comercialmente, además de presentarse una gran oportunidad para el reciclado de los mismos en aparatos electrónicos. Este trabajo se enfoca en el estudio de técnicas de separación basadas en la extracción con disolvente y en el análisis de este grupo de metales. Con el presente trabajo igualmente se pretende explorar todas las opciones que presentan las membranas líquidas en formato tubular, pudiendo resumir el planteamiento de esta tesis en los siguientes objetivos:

1. Desarrollo de un modelo cinético para la extracción y reextracción de los lantánidos con un extractante no selectivo como el D2EHPA.
2. Optimización de un sistema de extracción líquido líquido para la separación de los lantánidos con una membrana líquida soportada en formato tubular.
3. Desarrollo de un sistema concentrador en línea para la determinación de lantánidos a muy bajas concentraciones, empleando una membrana líquida soportada en formato tubular.
4. Desarrollo y optimización de métodos de análisis para la determinación individual de tierras raras y la comparación de estas técnicas. Aplicación de las técnicas en muestras reales de minerales que los contienen.
5. Desarrollo de un sistema de membrana líquida contenida en fibras huecas de alta eficacia para la separación y concentración de lantánidos en continuo.

1.11. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ "Nomenclature of inorganic chemistry". IUPAC Recommendations 2005. International Union of pure and applied chemistry. RSC Publishing, Reino Unido, 2005.
- ² "A Lanthanide lanthology, part II, M-Z"; Molycorp, Inc.; Mountain Pass, California, EE.UU., 1994.
- ³ Gorman, S., "California mine digs in for green gold rush", Thomson Reuters, 31 agosto, 2009. www.reuters.com. [11 de junio de 2012].
- ⁴ "2011 Critical materials strategy", U.S. Department of Energy, EE.UU., Diciembre 2011.
- ⁵ Gowing, M., "Rare earth industry update", Mackie Research Capital Corporation, Febrero 2011. www.mackieresearch.com. [6 de mayo de 2012].
- ⁶ Folger, T., "Los ingredientes secretos de todo", National Geographic España, Junio, 2011. www.nationalgeographic.com.es. [21 de julio de 2011].
- ⁷ Marshall, J.L., Marshall, V.R., "Yttrium and Johan Gadolin", The Hexagon, 2008.
- ⁸ Pyykkö, P., Orama, O., "What did Johan Gadolin actually do?", "Episodes from the History of the Rare Earth Elements", Cap. 1, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1996.
- ⁹ Hernandez, J., "Los elementos químicos y sus nombres", Pliegos de Yuste, **4** (1), 57-68, 2006.
- ¹⁰ Wastie, M.L., Latief, K. H., "Gadolinium: named after Finland's most famous chemist", *Br. J. Radiol.*, **77**, 146-147, 2004. DOI: 10.1259/bjr/11355045
- ¹¹ Marinsky, J.A., Glendenin, L.E., Coryell, C.D., "The chemical identification of radioisotops of neodymium and of element 61", *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (11), 2781-2785, 1947. DOI: 10.1021/ja01203a059
- ¹² Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Química Inorgánica Avanzada", 4 edición, Limusa, México, 1986.
- ¹³ Cotton, S.A., "Lanthanide and Actinide Chemistry", Inorganic Chemistry, A Wiley Series of Advanced Textbooks, John Wiley & Sons, West Sussex, Inglaterra, p 10-14, 2006.
- ¹⁴ Topp, N.E., "The Chemistry of the Rare-Earth Elements", Topics in Inorganic and General Chemistry, Elsevier, Amsterdam, Holanda, p 13, 1965.
- ¹⁵ Cordier, D.J., "Mineral Commodity Summaries", U.S. Geological Survey, Enero 2012.

- ¹⁶ Naumov, A.V., "Review of the world market of rare earth metals", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **49** (1), 18-27, 2008.
- ¹⁷ Smith, M.P., Henderson, P., Campbell, L.S., "Fractionation of the REE during hydrothermal processes: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, inner Mongolia, China", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, **18**, 3141, 2000.
- ¹⁸ Hurlbut, C.S. Jr., Klein, C. "Manual de Mineralogía de Dana", p. 350, 3ª ed. Ed. Reverté, Barcelona, España, 1984.
- ¹⁹ Rupasinge, M.S., Gocht, W. Dissanayake, C.B., "The genesis of Thorium-rich Monazite placer deposits in Sri Lanka", *J. Natn. Sci. Sri Lanka*, 1, 99, 1983.
- ²⁰ Ferrero, A., Ruiz, J., Vidal, A. "Investigación de tierras raras en el noroeste peninsular", *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe*, **14**, 255, 1989.
- ²¹ Rosa, D., Salgueiro, R., Inverno, C., et al, "Occurrence and origin of alluvial Xenotime from central eastern Portugal", *Comunicações Geológicas*, **97**, 63, 2010.
- ²² Hendrick, J. "Rare Earths", U.S. Geological Survey, Yearbook, EE.UU., 2000.
- ²³ Hedrick, J.B., "Mineral Commodity REE Summaries", U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, EE.UU., 1997-2010.
- ²⁴ Cordier, D.J., "Mineral Commodity REE Summaries", U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, EE.UU., 2011-2012.
- ²⁵ Haxel, G.B., Hedrick, J.B., Orris, G.J., "Rare Earth Elements-Critical Resources for High Technology", U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02, EE.UU., 2002.
- ²⁶ "Estimated World Production and Demand of Rare Earths", Great Western Minerals Group Ltd, www.gwmg.ca. [14 de febrero de 2012].
- ²⁷ Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., et al., "Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements", *Nature Geoscience*, 1185, Julio, 2011. DOI: 10.1038/ngeo1185.
- ²⁸ "Rare earth element processing cycle", Great Western Mineral Group Ltd. www.gwmg.ca. [14 de febrero de 2012].
- ²⁹ Pillai, P.M.B., Haridasan, P.P., Tripathi, R.M., et al., "Decommissioning of a rare earths extraction facility", Proceedings of NORM VI, Marrakech, Marruecos, marzo 2010.
- ³⁰ Qifan, W., Hua, L., Chenghui, M.A., et al., "The uses and management of NORM residues in processing Bayan Obo ores in China", Proceedings of NORM VI, Marrakech, Marruecos, marzo 2010.
- ³¹ Pillai, P.M.B., "NORM in the extraction and processing of rare earths", Proceedings of NORM V, Sevilla, España, marzo 2007.

- ³² Gschneidner, K.A.Jr., *"The rare earth crisis - the lack of an intelectual infrastructure"*, Ames Laboratory, 2010. www.ameslab.com. [16 de marzo de 2012].
- ³³ Lifton, J., *"The battle over rare earth metals"*, *Journal of Energy Security*, 12 de enero, 2010. www.ensec.org.
- ³⁴ Sebag, G., *"China acapara minerales estratégicos"*, BBC Mundo, Londres, Reino Unido, 14 de septiembre, 2009. www.bbc.co.uk. [14 de marzo de 2012].
- ³⁵ Bradsher, K., *"China said to widen its embargo of minerals"*, The New York Times, Nueva York, EEUU, 19 de octubre, 2010. www.nytimes.com. [4 de febrero de 2012].
- ³⁶ Lothian, D., et al. *"Obama announces WTO case against China over rare earths"*, CNN.com, 13 de marzo, 2012. www.cnn.com. [7 de abril de 2012].
- ³⁷ *"Critical Raw Materials for the EU"*, European Commission enterprise and industry, Comisión Europea, 30 de Julio, 2010.
- ³⁸ *"Strategically Important Metals, fith Report of Session 2010-2012"*, The House of Commons, The Stationery Office Limited, Londres, Reino Unido, 17 de mayo, 2011.
- ³⁹ Humphries, M., *"Rare Earth Elements: The Global Supply Chain"*, Congressional Research Service, CRS Report for Congress, Washington, EE.UU., 6 de septiembre, 2011.
- ⁴⁰ Clenfield, J., Yasu, M., Biggs, S. *"Hitachi leads Rare Earth recycling efforts as China cuts access to supply"*, 8 de diciembre, 2010, Bloomberg. www.bloomberg.com. [14 de febrero de 2012].
- ⁴¹ Greinacher, E., *"History of Rare Earth Applications, Rare Earth Market Today"*, en *"Industrial Applications of Rare Earth Elements"*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, EE.UU., 1981.
- ⁴² Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., *"Extractive Metallurgy of Rare Earths"*, Cap.1, CRC Press, Florida, EE.UU., 2005.
- ⁴³ Tecotzky, M., *"Luminiscence applications"* en *"1787-1987, Two Hundred Years of Rare Earths"*, Gschneider, K.A. Jr, Capellan, J. Ed., North-Holland-Amsterdam, Holanda, 1987.
- ⁴⁴ The Academy of Sciences Malaysia & The National Professor's Council, *"Rare Earth industries: Moving Malaysia's Green Economy Forward"*, Akademi Sains Malaysia, Kuala Lumpur, Malasia, 2011.
- ⁴⁵ Smith, W.F., *"Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales"*, cap. 14, 2ª ed., McGraw-Hill, Madrid, España, 1996.
- ⁴⁶ Anscombe, N., *"A New spin: Thin-disc Yb:YAG lasers"*, Photonics spectra, noviembre, 2002. www.photonics.com. [14 de febrero de 2012]

- ⁴⁷ Gschneidner, K.A. Jr., *"The rare earths crisis-The supply /demand situation for 2010-2015"*, Material Matters, Aldrich, Vol. 6, n. 2, 2011.
- ⁴⁸ *"Critical Materials Strategy"*, U.S. Department of Energy, EE.UU., diciembre, 2011.
- ⁴⁹ *"Standard specifications for permanent magnet materials"* MPA Standard 0100-00, Magnetic materials Producers Association, Chicago, EE.UU.
- ⁵⁰ Smith, W.F., *"Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales"*, 2ª ed., McGraw-Hill, Madrid, España, p 690, 1996.
- ⁵¹ Drak, M., Dobrzański, L.A., *"Corrosión of NdFeB permanent magnets"*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 239, 2007.
- ⁵² Hoffer, G.I., *"Method of producing permanent magnets of rare earth metals containing Co, or mixtures of co, Fe and Mn"*, Patente US 3424578, Secretary of the Air Force, EE.UU., 5 junio, 1967.
- ⁵³ Tokunaga, M., Yamakawa, K., *"Permanent magnet"*, Patente US 3997371, Hitachi Metals Ltd, Japón, 4 noviembre, 1974.
- ⁵⁴ *"Permanent magnet guidelines"*, MMPA PMG-88, Magnetic materials Producers Association, Chicago, EE.UU., 1998.
- ⁵⁵ Croat, J.J., *"High energy product rare earth-iron magnet alloys"*, General Motors Corporation, EE.UU., patente US 4802931, 26 octubre, 1983.
- ⁵⁶ Matsuura, Y., Sagawa, M., Fujimura, S., *"Process for producing permanent magnet materials"*, Sumitomo Special Metals Co. Ltd, Japón, patente US 4597938, 15 septiembre, 1983.
- ⁵⁷ Larcher, O, Verdier, S., Rohart, E., et al., *"Composition a base d'oxides de zirconium, de cerium, d'ytrium, de lanthane et d'une autre terre rare, procede de preparation et utilization en catalyse"*, Rhodia recherches et technologies, patente PCT/EP2007/051387, WO/2007/093593, 13 febrero, 2007.
- ⁵⁸ Shermantz, K., Begsteiger, I., Trovarelli, A., et al, *"Exhaust gas catalyst"*, Treibacher industrie AG, Austria, patente PCT/EP2004/012860, WO/2005/046864, 12 noviembre, 2004.
- ⁵⁹ Sandeman, K.G., *"Gas-free refrigeration"*, *Magnetics Technology International*, **1**, 30-32, 2011.
- ⁶⁰ Xu, T., Peng, H., *"Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes"*, *J. Rare Earths*, **27** (6), 1096-1102, 2009. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60394-4.

- ⁶¹ “Umicore and Rhodia develop unique rare earth recycling process for rechargeable batteries”, Press release CP-2011-18-R, Umicore group communications, Bruselas, Bélgica, 16 junio, 2011.
- ⁶² Bertuol, D.A., Bernades, A.M., Holeczeck, H., et al, “Spent NiMH batteries-rare earths recovery and leach liquor purification through selective precipitation”, *Acta Metallurgica Slovaca*, **12**, 13-19, 2006.
- ⁶³ Nogueira, C.A., Margarido, F., “Battery recycling by hydrometallurgy: Evaluation of simultaneous treatment of several cell systems”, en “Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies”, Salazar-Villalpando, M.D., et al, editores, The Minerals, Metals & Materials Society, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, EE.UU., p. 227-234, 2012.
- ⁶⁴ Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., “Separation and recovery process for rare earth metals from fluorescence material wastes using solvent extraction”, *Solv. Extr. Res. Dev., Japan*, **14**, 105-113, 2007.
- ⁶⁵ “Real decreto 208/2005, de 25 de febrero, sobre aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos”, BOE 49, Madrid, España, 26 febrero, 2005.
- ⁶⁶ “Electronics waste management in the United States through 2009”, U.S. Environmental Protection Agency, EPA 530-R-11-002, EE.UU., mayo, 2011.
- ⁶⁷ “¿Cuál es la basura para los millones de toneladas de ordenadores y televisores usados?”, RTVE.es, 16 septiembre, 2009. www.rtve.es. [7 de abril de 2012].
- ⁶⁸ Curwin, T., “Rare earth metals become recycling gold for cleantech sector”, CNBC.com, 15 abril, 2011. www.cnbc.com. [7 de abril de 2012].
- ⁶⁹ Tabuchi, H., “Japan recycles minerals from used electronics”, *The New York Times*, 4 Octubre, 2010. www.nytimes.com. [14 de junio de 2012]
- ⁷⁰ Schüller, D., et al, “Study on Rare Earth and their Recycling”, Öko-Institut e.V., Darmstadt, Alemania, enero, 2011.
- ⁷¹ “Rhodia to recycle rare earths from magnets”, News Releases, Rhodia Group, Paris, Francia, 3 Octubre, 2011. www.rhodia.com. [14 de junio de 2012].
- ⁷² Onishi, H., Banks, C.V., “Separation and spectrophotometric determination of rare earth”, *Talanta*, **10** (4), 399-406, 1963. DOI: 10.1016/0039-9140(63)80037-5.
- ⁷³ Willard, H.H., Gordon, L., “Thorium in Monazite sand”, *Anal. Chem.*, **20** (2), 165-169, 1948. DOI: 10.1021/ac60014a017.
- ⁷⁴ Premadas, A., “Determination of trace level lanthanids and thorium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in different types of geological, red mud, and coal fly ash samples after separation as oxalates using calcium as carrier”, *Atom. Spectrosc.*, **33** (1), 14-23, 2012.

- ⁷⁵ Hecht, F., Donan, J., "Anorganische Mikrogewichtanalyse", p. 210, Springer, Berlin, Alemania, 1941.
- ⁷⁶ Möller, T., Martin, D.F., Thompson, L.C., et al., "The coordination chemistry of yttrium and the rare earth metals ions", Chem. Rev., 65 (1), 1-50, 1965. DOI: 10.1021/cr60233a001.
- ⁷⁷ Cotton, F.A., Wilkinsons, G., "Química Inorgánica Avanzada" 4 ed., Editorial Limusa, p.1194, Méjico, 1986.
- ⁷⁸ Martell, A.E., Smith, R.M., "Critical Stability Constants, Vol. 1", p 204-211, Plenum Press, Nueva York, EE.UU., 1974.
- ⁷⁹ Burgot, J.L., "Ionic Equilibria in Analytical Chemistry", Springer Science, Nueva York, EE.UU., p. 513, 2012. DOI 10.1007/978-1-4419-8382-4.
- ⁸⁰ Harris, D.C., "Análisis Químico Cuantitativo", 3ª ed., Ed. Reverté, Barcelona, España, 2007.
- ⁸¹ Flaschka, H., "Mikrotitration mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIV", *Microchim. Acta*, **43** (1), 55-60, 1955. DOI: 10.1007/BF01220652.
- ⁸² Schwarzenbach, G., Flaschka, H., "Complexometric Titrations", Methuen, Londres, Reino Unido, 1969.
- ⁸³ Jenickova, A., Suk, V., Malat, M., "Complexometric titration (Chelatometry) XIX, Bromopyrogallol Red as a complexometric indicator", *Chem. Listy*, **50**, 760-764, 1956.
- ⁸⁴ Kinnunen, J. Wennestrand, B., "Some further applications of xilenol orange as an indicator in the EDTA titrations", *Chemist-Analyst*, **46** (4), 92-93, 1957.
- ⁸⁵ Sun, P.J., "Chelatometric titration of lanthanum with Gallein indicator", *J. Chinese Chem Soc. (Taipei)*, **9** (1), 41, 1962.
- ⁸⁶ Hafez, M.A.H., Kenawy, I.M.M., Ramadan, M-A.M., "Titration of thorium and rare earths with etilendiaminetetracetic acid using semimethylthymol blue by visual end point indication", *Analyst*, **119** (5), 1103-1106, 1994. DOI: 10.1039/AN9941901103.
- ⁸⁷ Sangal, S.P., Agarwala, B.V., Dey A.K., "Complexometric determination of rare earths in aqueous solution", *Microchim. Acta*, **57** (3), 660-663, 1969. DOI: 10.1007/BF01216471.
- ⁸⁸ Hara, R., West, P.W., "High frequency titrations involving chelation with ethylendiaminetetracetic acid : Complexation with rare earths", *Anal. Chim. Acta*, **14**, 280-286, 1956. DOI: 10.1016/0003-2670(56)80161-X.
- ⁸⁹ Dobrowolski, J., "Komplexometrische Titration von Th, La und Ce (III) unter Verwendung von Carminsaure als Indikator", *J. Chem. Analit. (Warsaw)*, **3**, 609, 1968.

- ⁹⁰ Fritz, J.S., Oliver, R.T., Pietrzyk, D.J., "Chelatometric titrations using an azoarsonic acid indicator", *Anal. Chem.*, **30** (6), 1111-1114, 1958. DOI: 10.1021/ac60138a032.
- ⁹¹ Moeller, T, Brantley, J.C., "The rare earths. Spectrophotometric estimation of certain rare earth elements", *Anal. Chem.* **22** (3), 433-441, 1950. DOI: 10.1021/ac60039a014.
- ⁹² Vácha, P., Vrbský, J., "Spectrophotometric determination of lanthanoids", *Sborník Vysoké Školy chemiko-technologické v Praze, Analytická chemie*, **H23**, 1989.
- ⁹³ Citron, I.M., Hanlon, P.M., Arthur, S., "Ultraviolet spectroscopic determination of five lanthanide elements without prior separation", *Appl. Spectrosc.*, **47** (6), 764-772, 1993. DOI: 10.1366/0003702934067027.
- ⁹⁴ Pino, F, Perez, D., "Análisis de Elementos-Traza por Espectrofotometría de Absorción Molecular UV-Visible", 1ª ed., Confederación Española de Cajas de Ahorro, Cordoba, España, 1983.
- ⁹⁵ Banks, C.V., Thompson, J.A., O'Laughlin, J.W., "Separation and determination of small amounts of rare earths in uranium", *Anal. Chem.*, **30** (11), 1792-1795, 1958. DOI: 10.1021/ac60143a020.
- ⁹⁶ Kubaň, V., Gladilovich, D.B., "Determination of rare earth elements by ion pair HPLC with post-column derivatization using Arsenazo III", *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **53** (8), 1664-1677, 1988.
- ⁹⁷ Savvin, S.B., "Analytical applications of Arsenazo III-III: The mechanism of complex formation between Arsenazo III and certain elements", *Talanta*, **11** (1), 7-19, 1964. DOI: 10.1016/0039-9140(64)80004-7.
- ⁹⁸ Ruxiu, C., Qingyao, L., Xinyi, L., et al, "Spectrophotometric determination of lighter and heavier rare earths and yttrium by using chlorophosphonazo III", *Chem. Res. Chinese U.*, **1**, 1980.
- ⁹⁹ O'Laughlin, J.W., Jensen, D.F., "Spectrophotometric determination of the lanthanides with chlorophosphonazo III", *Talanta*, **17** (4), 329-332, 1970. DOI: 10.1016/0039-9140(70)80219-3.
- ¹⁰⁰ Gayduc, O.V., Pantaler, R.P., Blank A.B., "Control of cerium content in Li, Ca or Sr fluoro-aluminates", *Functional Materials*, **13** (3), 435-437, 2006.
- ¹⁰¹ Dai, P., Ximao, Y., Qingyao, L., et al, "Synthesis of a new type chlorophosphobisazo reagents of asymmetric chromotropic acid and their colour reactions with rare earth, uranium, thorium and zirconium", *Chem. Reagents*, **1**, 1987.
- ¹⁰² Hsu, C.G., Chao-Seng, H., Xi-Ping, J., et al., "Chlorophosphonazo-m-NO₂, a new reagent for the spectrophotometric determination of cerium sub-group rare earth elements in the presence of yttrium sub-group elements", *Anal. Chim. Acta*, **124** (1), 177-183, 1981. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)83911-8.

- ¹⁰³ Chen, W.R., Pan, J.M., Hsu, C. G., et al., "Chlorophosphonazo-p-Cl, a new reagent for the spectrophotometric determination of scandium", *Mikrochim. Acta (Wien)*, **87** (5-6), 417-425, 1985. DOI: 10.10007/BF01196841.
- ¹⁰⁴ Ximao, Y., Xi, Y., "The study on the color reactions of new reagent trichloro-chlorophosphonazo (TCCPA) with rare earths", *Chem. Reagents*, **3**, 1985.
- ¹⁰⁵ Ying, R., Zhi, G., Peixun, Z., "Studies on the color reaction of rare earths with new reagent chlorophosphonazo-DBC and its application", *Chinese J. Anal. Chem.*, **9**, 1987.
- ¹⁰⁶ Fang, G.Z., Pan, J.M., Zhou, W.L., et al., "Study on the spectrophotometric determination of rare earths with a new chromogenic reagent dibromo-p-methyl-chloro sulfonazo (DBMCSA)", *Chinese Chem. Lett.*, **10** (10), 851-854, 1999.
- ¹⁰⁷ Munshi, K.N., Dey, A.K., "Absorptiometric study of the chelates formed between the lanthanoids and xylenol orange", *Mikrochim. Acta*, **56** (5), 1059-1065, 1968. DOI: 10.1007/BF01221178.
- ¹⁰⁸ Sangal, S.P., "Metal chelates of lanthanoids in aqueous solution and their analytical applications", *J. Prakt. Chem.*, **36**, 126-137, 1967.
- ¹⁰⁹ Sinha, S.N., Sangal, S.P., Dey, A.K., "Spectrophotometric determination of the lanthanoids with aluminon as a chromogenic reagent", *Chemist Analyst*, **56**, 59, 1967.
- ¹¹⁰ Krishna Murthy, M.V., Satyanarayana, D., "An extraction-photometric method for the determination of rare earths using mixed ligands", *Microchim. Acta (Wien)*, **73**(1-2), 97-105, 1980. DOI: 10.1007/BF01197236.
- ¹¹¹ Munshi, K.N., Dey, A.K., "Spectrophotometric determination of rare earth metals with 4-(2-pyridylazo)resorcinol", *Anal. Chem.*, **36**(10), 2003-2004, 1964. DOI: 10.1021/ac60216a037.
- ¹¹² Van Tan, L., Nguyen Thi Ngoc, L., "Spectrophotometric determination of cerium using azocalixarene derivative in geological samples", *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **2**(6), 381-384, 2011. DOI: 10.7763/IJCEA.2011.V2.138.
- ¹¹³ Keil, R., "Spektralphotometrische Bestimmung von Seltenen Erden durch Extraktion der Komplexe mit 8-Hydroxychinolin und Calcium", *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **245** (6), 362-366, 1969. DOI: 10.1007/BF00423948
- ¹¹⁴ Amin, A. S., Mohammed, T.Y., "Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and rare earth metals with pyrimidine azo dyes and cetylpyridinium chloride", *Talanta*, **54** (4), 611-620, 2001. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00679-2.
- ¹¹⁵ Gladilovič, D.B., Kubáň, V., "Spectrophotometric determination of lanthanides and yttrium by flow injection analysis, using chrome azurol S in the presence of cationic surfactants", *Chem. Pap.*, **42**(5), 607-620, 1988.

- ¹¹⁶ Zade, A.B., Kalbende, P.P., Umekar M.S., et al., "Sensitization of eriochromeazuroI-B in presence of cetyltrimethylammonium bromide for the microdetermination of some lanthanides", *Journal of Chemistry*, **9** (4), 2394-2406, 2012.
- ¹¹⁷ Bol'shakov, A.A., Ganeev, A.A., Nemets, V.M., "Prospects in analytical atomic spectrometry", *Russ. Chem. Rev.*, **75** (4), 289-302, 2006. DOI: 10.1070/RC2006v075n04ABEH001174.
- ¹¹⁸ B. Welz, "Atomic absorption spectroscopy – pregnant again after 45 years", *Spectrochim. Acta, Part B*, **54** (14), 2081-2094, 1999. DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00154-8.
- ¹¹⁹ Harvey, D., "Modern Analytical Chemistry", Mc Graw Hill Higher Education, Nueva York, EE.UU., p 412, 2000.
- ¹²⁰ Lajunen, L.H.J., Choppin, G.R., "Analytical chemistry of the lanthanides part 1. Atomic absorption and plasma atomic emission spectroscopic methods", *Reviews in Anal. Chem.*, **9** (3), 91-130, 1989. DOI:10.1515/REVAC.1989.9.3.91
- ¹²¹ Sicińska, P., Michalewska, M., "Application of atomic absorption spectrophotometry for the determination of lanthanides in ores and rare earth concentrates", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312** (6), 530-532, 1982. DOI: 10.1007/BF00636073.
- ¹²² Ooghe, W., Verbeek, F., "Atomic absorption spectrometry of the lanthanides in minerals and ores", *Anal. Chim. Acta*, **73** (1), 87-95, 1974. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)82810-5.
- ¹²³ Arrebola, A., Gracia Bagur, M., Sánchez-Viñas, M., Gázquez, et al, "Indirect determination of total yttrium and lanthanides by flame atomic absorption measurement of magnesium after extraction of their ternary complexes with purpurin (1,2,4-trihydroxyanthraquinone) and magnesium into isobutyl methyl ketone", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (8), 765-768, 1998. DOI: 10.1039/A802324G
- ¹²⁴ Grobowski, Z., "Application of furnace AAS for the determination of the lanthanoids and the study of related phenomena", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **289** (5), 337-345, 1978. DOI: 10.1007/BF00439724.
- ¹²⁵ Bettinelli, M., Baroni, U., Pastorelli, N., "Determination of scandium in coal fly ash and geological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Analyst*, **112** (1), 23-26, 1987. DOI: 10.1039/AN9871200023.
- ¹²⁶ Daidoji, H., Tamura, S., "Grafite furnace atomic absorption spectrometry with a tantalum boat for the determination of yttrium, samarium, and dysprosium in a mish metal", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (11), 3510-3514, 1982. DOI: 10.1246/bcsj.55.3510.
- ¹²⁷ Bogaerts, E., "Gas discharge plasmas and their applications", *Spectrochim. Acta, Part B*, **57** (4), 609-658, 2002. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00406-2.

- ¹²⁸ Broekaert, J.A.C., "State-of-the-art and trends of development in analytical atomic spectrometry with inductively coupled plasmas as radiation and ion sources", *Spectrochim. Acta, Part B*, **55** (7), 739-751, 2000. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00223-8.
- ¹²⁹ Velichkov, S., Daskalova, N., Slavova, P., "Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry—II: Praseodymium and samarium", *Spectrochim. Acta, Part B*, **48** (14), E1743-E1789, 1993. DOI: 10.1016/0584-8547(93)80161-M
- ¹³⁰ Zachmann, D.W., "Matrix effects in the separation of rare-earths elements, scandium, and yttrium and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Anal. Chem.*, **60** (5), 420-427, 1988. DOI: 10.1021/ac00156a010.
- ¹³¹ Srivastava, P.K., Premades, A. "Determination of rare Earth elements and yttrium in rocks by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solvent extraction with a mixture of 2-ethylhexyldihydrogen phosphate and bis(2-ethylhexyl) hydrogenphosphate", *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (7), 1087-1091, 1999. DOI: 10.1039/A901437C.
- ¹³² Roychowdhury, P., Roy, N.K., Das, D.K., et al, "Determination of rare-earth elements and yttrium in silicate rocks by sequential inductively-coupled plasma emission spectrometry", *Talanta*, **36** (12), 1183-1186, 1989. DOI: 10.1016/0039-9140(89)80049-9.
- ¹³³ Grossman, A.M., Ciba, J., Jurczyk, J., et al, "Determination of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium in alloy steels by inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy", *Talanta*, **37** (8), 815-818, 1990. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80124-X.
- ¹³⁴ Purohit, P.J., Thulasidas, S.K., Goyal, N., et al, "Solid sampling approach in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of four lanthanides with high sensitivity", *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1317-1322, 1997. DOI: 10.1039/A703363J.
- ¹³⁵ Mermet, J.M., "Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?", *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 11-16, 2005. DOI: 10.1039/B416511J.
- ¹³⁶ Becker, J.S., Dietze, H-J, "State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials", *Int. J. Mass Spectrom.*, **228** (2-3), 127-150, 2003. DOI: 10.1016/S1387-3806(03)00270-7.

- ¹³⁷ Becker, J. S., "Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science", *Spectrochim. Acta, Part B*, **57** (12), 1805-1820, 2002. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00213-6.
- ¹³⁸ GThazi, A.M., "Determination of rare earth elements in fluid inclusions by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** (18), 4513-4516, 1993. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90500-V.
- ¹³⁹ Diegor, W., Longerich, H., Abrajano, T., et al, "Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **431** (2), 195-207, 2001. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)01339-8.
- ¹⁴⁰ Gammons, C.H., Wood, S.A., Nimick, D.A., "Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (15), 3747-3758, 2005. DOI: 10.1016/j.gca.2005.03.019.
- ¹⁴¹ Le, L.D., Shinjo, R., "Determination of rare earth elements in small-volumen seawater by off-line preconcentration system and inductively coupled plasma mass spectrometry", *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **92**, 17-22, 2011.
- ¹⁴² Stetzenback, K.J., Amano, M., Kreamer, D.K., et al, "Testing the limits of ICP-MS: determination of trace elements in ground water at the part-per-trillion level", *Ground Water*, **32** (6), 976-985, 1994. DOI: 10.1111/j.1745-6584.tb00937.x.
- ¹⁴³ Smirnova, E.V., Fedorova, I.N., Sandimirova, G.P., et al, "Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta, Part B*, **58** (2), 329-340, 2003. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00152-0.
- ¹⁴⁴ Lee, K.H., Shishido, S., Kusachi, I., et al, "Determination of lanthanoids and yttrium in SGB2 and JR3 by inductively coupled plasma-mass spectrometry after cation-exchange pretreatment", *Geochemical J.*, **34**, 383-393, 2000.
- ¹⁴⁵ Wang, Q., Huang B., Guan, Z., et al, "Speciation of rare earth elements in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visible and ICP-MS method", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 1041-1047, 2001. DOI: 10.1007/s0021600100775.
- ¹⁴⁶ Sun, Y., Sun, M., "Determination of ultra-trace rare earth elements in ultramafic and sulfide samples by quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 232-236, 2009. DOI: 10.1039/b808338j.
- ¹⁴⁷ Bayon, G., Barrat, J.A., Etoublueau, J., et al, "Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion", *Geostandars and Geoanalytical Research*, **33** (1), 51-62, 2009. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2008.00880.x.

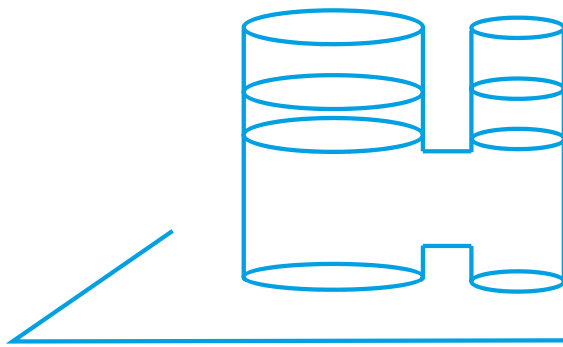
- ¹⁴⁸ Canto Machado, M.J., Santos, R., "Proficiency testing programs-a tool in the validation process of an analytical methodology for the quantification of rare earth elements by ICP-MS", *Spectra Analyse*, **252**, 28-39, 2006.
- ¹⁴⁹ Raut, N.M., Huang, L.S., Lin, K.C., et al, "Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **530**, 91-103, 2005. DOI: 10.1016/j.aca.2004.08.067.
- ¹⁵⁰ Brätz, H., Klemm, R., "Analysis of rare earth elements in geological samples by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)", *Geological, Agilent Technologies*, Publication number 5988-6305EN, 2002. www.agilent.com/chem/icpms.
- ¹⁵¹ Prakash, L.S., Ray, D., Mudholkar, V., et al, "Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits", *Chem. Geol.*, **312-313**, 127-137, 2012. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.03.024.
- ¹⁵² Romans, P.A., Brown, L.L., White, J.C., "An electron microprobe study of yttrium, rare earth, and phosphorus distribution in zoned and ordinary zircon", *Am. Mineral.*, **60** (5-6), 475-480, 1975.
- ¹⁵³ Pape, J., McQuinn, K., Hof, F., et al, "Blurring the line between solution and the gas phase: collision-induced dissociation of hypersolvated lanthanide trications provides insights into solution acidity", *New J. Chem.*, **35** (8), 1582-1587, 2011. DOI: 10.1039/C1NJ20105K.
- ¹⁵⁴ Chen, C., Zhang, P., Chai, Z., "Distribution of some rare earth elements and their binding species with proteins in human liver studied by instrumental neutron activation analysis combined with biochemical techniques", *Anal. Chim. Acta*, **439**, 19-27, 2001. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01024-8.
- ¹⁵⁵ Jimidar, M., Hamoir, T., Degeselle, W., et al, "Method development and optimization for the determination of rare earth metal ions by capillary zone electrophoresis", *Anal. Chim. Acta*, **284** (1), 217-225, 1993. DOI: 10.1016/0003-2670(93)80027-I
- ¹⁵⁶ Jingwan, K., Lu, X., Gao, J., et al, "Differential Pulse Voltammetric Study of Complexes of Rare Earth Ion(Eu³⁺) with Glutarate and 1,2-Dimino propane", *Anal. Lett.*, **26** (4), 759-771, 1993. DOI: 10.1080/00032719308017406.
- ¹⁵⁷ Rydberg, J., Choppin, G.R., Musikas, C., et al, "Solvent extraction equilibria" en *Solvent Extraction Principles and Practice, second edition*, Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R., Marcel Dekker, inc., Nueva York, EE.UU., 2004.

- ¹⁵⁸ Kocherginsky, N.M., Yang, Q., Seelam, L., "Recent advances in supported liquid membrane technology", *Sep. Purif. Technol.*, **53** (2), 171-177, 2007. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.06.022.
- ¹⁵⁹ Bloch R., Finkelstein, A., Keden, O., et al, "Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **6** (2), 231-237, 1967. DOI: 10.1021/i260022a014.
- ¹⁶⁰ Ward, W.J.I., Robb, W.L., "Carbon dioxide-oxygen separation: Facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film", *Science*, **156** (3781), 1481-1484, 1967. DOI: 10.1126/science.156.3781.1481.
- ¹⁶¹ Kim, B.M., "Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals", *J. Membr. Sci.*, **21** (1), 5-19, 1984. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83060-4.
- ¹⁶² Schlosser, Š., "Extractive separations in contactors with one and two immobilized L/L interfaces: applications and perspectives", en Drioli, E., Giorno, L., "Membrane Operations. Innovative Separations and Transformations", Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, p 513, 2009.
- ¹⁶³ Bartsch, R., Way, J.D., "Chemical Separations with Liquid Membranes", ACS, Washington, EE.UU., 1996.
- ¹⁶⁴ Schlosser, Š., "Module 4: Facilitated and diffusional transport & membrane bioreactors", "The COMETT II course, Advanced Course on Membrane Technology", Universidad de Calabria, Aravaca di Rende, Italia, 1993.
- ¹⁶⁵ Cara, G., Schlosser, Š., Muñoz, M., Valiente, M., "Pertraction of Neodymium through the bulk liquid membrane", Proceedings of the 23rd conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, Závažná Poruba, República Eslovaca, 1996.
- ¹⁶⁶ Zhivkova, S., Dimitrov, K., Kyuchoukov, G., et al, "Separation of zinc and iron by pertraction in rotating film contactor with Kelex 100 as a carrier", *Sep. Purif. Technol.*, **37** (1), 9-16, 2004. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00204-1.
- ¹⁶⁷ Boyadzhiev, L., Kyuchoukov, G., "Short communication: Further development of carrier-mediated extraction", *J. Membr. Sci.*, **6**, 107-112, 1980. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82153-5.
- ¹⁶⁸ Pei, L., Yao, B., Fu, X., "Study on transport of Dy(III) by dispersion supported liquid membrane", *J. Rare Earths*, **27** (3), 447-456, 2009. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60268-9.
- ¹⁶⁹ Scholsser, Š., "Pertraction through liquid and polymeric membranes", en Bako, L., Gubicza, L., Mulder, M., editores, "Integration of Membrane Processes into Bioconversions. Proceedings of the 16th European Membrane Society Annual Summer School", Kluwer Academic Plenum Publishers, Nueva York, EE.UU., 73-100, 2000.

- ¹⁷⁰ Basu, R., Sirkar, K. K., "Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid", *AIChE J.*, **37** (3), 383-393, 1991. DOI: 10.1002/aic.690370309.
- ¹⁷¹ Li, N.N., "Separating hydrocarbons with liquid membranes", Esso Research and Engineering Company, Corporation of Delaware, US Patent 3,410,794, EE.UU., 12 noviembre 1968.
- ¹⁷² Strzelbicki, J., Scholsser, Š, "Influence of surface-active substances on pertraction of cobalt (II) cations through bulk and emulsion liquid membranes", *Hydrometallurgy*, **23** (1), 67-75, 1989. DOI: 10.1016/0304-386X(89)90018-2.
- ¹⁷³ Bloch, R., "Hydrometallurgical separations by solvent membranes", en Flynn, J.E. editores, "Membrane Science and Technology", Plenum Press, Nueva York, EE.UU., 1970.
- ¹⁷⁴ Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., et al, "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)", *J. Membr. Sci.*, **281** (1-2), 7-41, 2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.03.035.
- ¹⁷⁵ Nakano, M., Takahashi, K., Takeuchi, H., "A method for continuous operation of supported liquid membranes", *J. Chem. Eng. Japan*, **20** (3), 326-328, 1987. DOI: 10.1252/jcej.20.326.
- ¹⁷⁶ Wang, Y.C., Doyle, F.M., "Formation of epoxy skin layers on the surface of supported liquid membranes containing polyamines", *J. Membr. Sci.*, **159** (1-2), 167-175, 1999. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00047-2.
- ¹⁷⁷ Wang, Y.C., Thio, Y.S., Doyle, F.M., "Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes", *J. Membr. Sci.*, **147** (1), 109-116, 1998. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00129-X.
- ¹⁷⁸ Cox, M., "Solvent extraction in hydrometallurgy" en "Solvent Extraction Principles and Practice-Second Edition, Revised and Expanded", Rydberg, J., et al, editores, Marcel Dekker Inc., Nueva York, EE.UU., 2004.
- ¹⁷⁹ Ritcey, G.M., "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy", G.M. Ritcey & Associates, Ottawa, Canadá, 2006.
- ¹⁸⁰ De Agreda, D., Garcia-Diaz, I., Lopez, F.A., et al, "Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents", *Rev. Metal.*, **47** (2), 146-168, 2011. DOI: 10.3989/revmetalmadrid.1062
- ¹⁸¹ Kopunec, R., Ngo Manh, Th., "Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes IV. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb through a supported liquid membrane containing TBP", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **163** (1), 131-144, 1992. DOI: 10.1007/BF02037488.

- ¹⁸² Manning, P.G., "The extraction of thorium and some lower lanthanide nitrates by dibutyl butyl phosphonate", *Can. J. Chem.*, **40** (8), 1684-1689, 1962. DOI: 10.1139/v62-255.
- ¹⁸³ Garcial-Valls, R., Muñoz, M., Valiente, M., "Selective separation of lanthanides by supported liquid membranes containing Cyanex 925 as a carrier", *Anal. Chim. Acta*, **387** (1), 77-84, 1999. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00842-3.
- ¹⁸⁴ Takayanagi, T., Yotsuyanagi, T., "Ion-associate solvent extraction and separation of lanthanides (III) with 2,3-naphthalendiol and benzyldimethyltetradecylammonium chloride", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67** (7), 1835-1839, 1994. DOI: 10.1246/bcsj.67.1835
- ¹⁸⁵ Guoxin, S., Min, L., Yu, C., et al, "Synthesis of N,N'-Dimethyl-N,N'-Dioctyl-3-Oxadiglycolamide and its extraction properties for lanthanides", *Solv. Extr. And Ion Exch.*, **28** (4), 482-494, 2010. DOI: 10.1080/07366299.2010.480932.
- ¹⁸⁶ Cox, M., "Solvent extraction in hydrometallurgy" en "Solvent Extraction Principles and Practice", 2nd edition, Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R., Marcel Dekker, inc., Nueva York, EE.UU., 2004.
- ¹⁸⁷ Zheng, D., Gray, N.B., Stevens, G.W., "Comparison of naphthenic acid, versatic acid and D2EHPA for the separation of rare earths", *Solv. Extr. And Ion Exch.*, **9** (1), 85-102, 1991. DOI: 10.1080/07366299108918044.
- ¹⁸⁸ Tang, J., Wai, C.M., "Transport of trivalent lanthanides in a H₂O-CHCl₃-H₂O liquid membrane system containing a crown ether carboxylic acid", *J. Membr. Sci.*, **35** (3) 339-345. 1988. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80305-1.
- ¹⁸⁹ Milanova, M., Todorovsky, D., Arnaudov, M., et al, "The possibility for separation of lanthanum by solid-state complexes with 2-ethylhexyl phosphoric acids", *Separ. Sci. Technol.*, **30** (5), 821-832, 1995. DOI: 10.1080/01496399508013894.
- ¹⁹⁰ Sato, T., "Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds", *Hydrometallurgy*, **22** (1-2), 121-140, 1989. DOI: 10.1016/0304-386X(89)90045-5.
- ¹⁹¹ Chitra, K.R., Gaikwad, A.G., Surender, G.D., et al, "Studies on kinetics of forward and backward extraction of neodymium by using phosphoric acid monoester as an acidic extractant", *The Chemical Engineering Journal*, **60**, 63-73, 1995. DOI: 10.1016/0923-0467(95)02985-0.
- ¹⁹² Fontana, D., Pietrelli, L., "Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant", *J. Rare Earths*, **27** (5), 830-833. 2009. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60344-0.
- ¹⁹³ Saleh, M.I., Bari, M.F., Saad, B., "Solvent extraction of lanthanum (III) from acidic nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene", *Hydrometallurgy*, **63** (1), 75-84, 2002. DOI: 10.1016/S0304-386X(01)00216-X.

- ¹⁹⁴ Zhu, Y., Jiao, R., "The extraction of americium and light lanthanides by HDEHDTP and Cyanex 302", *Radiochimica Acta*, **69**, 191-193, 1995.
- ¹⁹⁵ Zhu, Y., "The separation of americium from light lanthanides by Cyanex 301 extraction", *Radiochimica Acta*, **68**, 95-98, 1995.
- ¹⁹⁶ Curtui, M., Haiduc, T., "Solvent extraction of lanthanum (III) and cerium (III) with dialkyldithiophosphoric acids. Separation from thorium (IV)", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **164** (2), 91-101, 1992. DOI: 10.1007/BF02167968.
- ¹⁹⁷ Yaftian, M.R., Vahedpoor, M., Burgard, M., et al, "Solvent extraction and transport of rare earth metal ions using 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis(diethylcarbamoylmethoxy)-26,28-dihydroxy Calix[4]arene", *Iran J. Chem. & Chem. Eng.*, **19** (2), 60-64, 2000.
- ¹⁹⁸ Riahi, F., Bagherzadeh, M., "Separation of some lanthanide (III) ions by using 18-crowns-6 derivatives from acidic solution", *J. Applied Sci.*, **10** (16), 1781-1786, 2010. DOI: 10.3923/jas.2010.1781.1786.
- ¹⁹⁹ Umetani, S., Tsurubou, S., Sasaki, T., et al, "Macrocyclic ligand as ion size selective masking reagent in metal ion separation", *Riken Review*, **35**, 110-114, 2001.
- ²⁰⁰ Ramirez, F. de M., Varbanov, S., Bünzli, J.C.G., et al, "5f-element complexes with a p-tert-butylcalix[4]arene bearing phosphinoyl pendant arms: separation from rare earths and structural studies", *Inorg. Chim. Acta*, **378** (1), 163-168, 2011. DOI: 10.1016/j.ica.2011.08.049.
- ²⁰¹ Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., et al, "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications", *J. of Supercritical Fluids*, **43**, 150-180, 2007. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.05.013.
- ²⁰² Zhao, H., Xia, S., Ma, P., "Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 1089-1096, 2005. DOI: 10.1002/jctb.1333.
- ²⁰³ Binnemans, K., "Lanthanides and actinides in ionic liquids", *Chem. Rev.*, **107** (6), 2592-2614, 2007. DOI: 10.1021/cr050979c.
- ²⁰⁴ Nakshima, K, Kubota, F., Maruyama, T., et al, "Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction", *Analytical Sciences*, **19** (8), 1097-1098, 2003. DOI: 10.2116/analsci.19.1097.
- ²⁰⁵ Kraikaew, J., Srintrakul, W., Chayavadhanakur, C., "Solvent extraction study of rare earths from nitrate medium by the mixtures of TBP and D2EHPA in kerosene", *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **15** (2), 89-95, 2005.
- ²⁰⁶ Atanassova, M., "Crown ethers as synergistic agents in the solvent extraction of trivalent lanthanides with 8-hydroxyquinoline", *J. Serb. Chem. Soc.*, **73** (1), 29-39, 2008. DOI: 10.2298/JSC0801029A.



2

ESTUDIO CINÉTICO DEL TRANSPORTE DE
LANTÁNIDOS A TRAVÉS DE MEMBRANAS
LÍQUIDAS DE VOLUMEN

2. Estudio cinético del transporte de lantánidos a través de membranas líquidas de volumen.

2.1. INTRODUCCIÓN.

Como ya se indicó en el capítulo anterior, la base de las membranas líquidas se encuentra en la extracción con disolvente. Una sustancia puede pasar entre dos disoluciones inmiscibles por varios mecanismos. Cuando se trata de una sustancia orgánica, ésta lo suele hacer por la diferente solubilidad en cada una de las fases mediante un proceso muy desplazado hacia la fase de mayor solubilidad que lo convierte en la práctica en irreversible. En el caso de los cationes y aniones este proceso simple se encuentra muy desfavorecido y necesitan primero su neutralización para poder ser extraídos en la fase orgánica, siendo generalmente reversibles los sistemas líquido-líquido correspondientes. Para conocer el proceso que tiene lugar, no sólo se necesitan los datos de equilibrio del sistema químico, sino también los parámetros que afectan a la velocidad de transferencia de masa. La extracción se produce por una fuerza impulsora, no por el equilibrio entre fases.

Por otro lado, la cinética de la extracción con disolvente de metales es compleja, involucrando transferencia de masa y reacción química en un sistema heterogéneo y siendo gobernada por varios procesos que incluyen tanto la reacción química como la difusión de especies en las fases implicadas. Si la difusión predomina en la velocidad global (caso más frecuente), ésta dependerá del área interfacial y de la concentración de las especies con difusión lenta. Cuando es la reacción química la que guía la velocidad de transferencia, es necesario conocer dónde ocurre ésta, ya sea en el seno de una de las disoluciones, en la misma interfase o en una zona muy estrecha adyacente a la misma.

Los estudios cinéticos son fundamentales para poder evaluar los sistemas antes de aplicarlos en casos concretos, permitiendo evaluar el diseño del equipo industrial a utilizar, sobre todo para poder escalar los equipos y dimensionar los sistemas. Así mismo, estos estudios cinéticos tienen gran importancia sobre el rendimiento de la extracción haciendo hincapié en la selectividad, pues la elección de unos parámetros u

otros determinará que el sistema funcione tal como ha sido previsto. Además estos estudios nos permiten evaluar la viabilidad inicial y futura del sistema.

Existen varios métodos para llevar a cabo un estudio cinético y en cualquiera de ellos se necesita conocer el área de contacto que actúa como interfase. Los sistemas más utilizados para evaluar los coeficientes de transferencia de masa son:

- Técnica *single-drop*, donde gotas de tamaño conocido y por tanto con una área interfacial cuantificable, se pasan a través de una fase continua en una columna vertical.^{1,2,3}
- Técnica *wetted-wall o pertraction (falling film)*, donde se forma una pared líquida en una columna vertical llena de la otra fase, muy utilizada en estudios de absorción de gases, vaporización y destilación.^{4,5}
- Técnica *shaken contactors*, donde se dispersa una fase en la otra. Uno de los sistemas más útiles es el equipo AKUFVE,⁶ o bien se utilizan las membranas líquidas de emulsión.⁷
- Celda de Lewis,⁸ consistente en un receptáculo que contiene las fases. Cada una de las cuales está provista de una pala horizontal a la interfase líquido-líquido. Las fases son agitadas simultáneamente para alcanzar la mezcla de cada una de ellas sin causar la ruptura de la interfase, cuya área está controlada por la geometría del receptáculo. Con este sistema la velocidad de transferencia de masa se puede medir con minuciosidad. Existen dos variedades de la celda de Lewis, una consistente en un solo receptáculo y que se basa en el diseño original,^{9,10,11} y la otra en una modificación de la anterior con dos receptáculos unidos, lo que permite los procesos de extracción y reextracción simultáneos, siendo el más utilizado el que consiste en dos vasos concéntricos tales que el del interior es de menor altura y diámetro.^{12,13,14}
- Membrana líquida soportada, donde se determinan directamente los procesos de transferencia de masa. En estos sistemas, que incluyen un soporte polimérico inerte, adquieren gran importancia los parámetros difusionales. Existen diversas configuraciones posibles para este sistema. En unos casos la membrana líquida está en los poros del soporte laminar,^{15,16} mientras que en otros el soporte actúa de separador físico entre ambas fases, ya sea laminar¹⁷ o una membrana tubular.¹⁸ Estos últimos sistemas se denominan de membrana líquida contenida.

Respecto a los agentes extractantes utilizados, son numerosos los extractantes ácidos aplicables a la separación de tierras raras. Uno de los que proporcionan mejores resultados es el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico¹⁹ (D2EHPA), que ha sido estudiado en una gran diversidad de condiciones químicas.

En la práctica totalidad de los trabajos realizados hasta la fecha sobre equilibrios de extracción líquido-líquido se asume la existencia de una sola especie en fase orgánica entre el D2EHPA y los iones lantanidos,^{19,20} formada mediante el siguiente equilibrio:



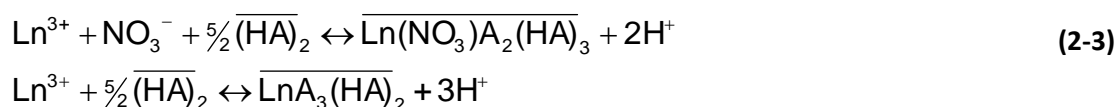
Donde Ln^{3+} representa el ion lantánido y HA el D2EHPA, ácido que aparece en forma dimérica en disolución orgánica²¹ debido a los fuertes enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos P=O y P-O-H de moléculas adyacentes. La barra superpuesta representa aquellas especies que se encuentran en disolución orgánica.

Sin embargo hay autores que han indicado otras especies presentes en disolución orgánica, proponiendo otros mecanismos posibles donde se postula la existencia de una especie similar a la indicada, pero con una de las moléculas de D2EHPA en forma monomérica.²²



En general se establece que se sigue uno u otro mecanismo dependiendo del grado de polimerización, el cual varía de acuerdo a la naturaleza del disolvente, dándose el primer mecanismo en el caso de disolventes aromáticos, mientras que el segundo se daría en el caso de disolventes alifáticos.²³

Por otra parte, recientes estudios sobre la extracción tanto de Pr^{3+} como de Ho^{3+} , en medio nitrato,²⁴ muestran que la extracción se produce por un mecanismo distinto al ser dos equilibrios los responsables de la misma:



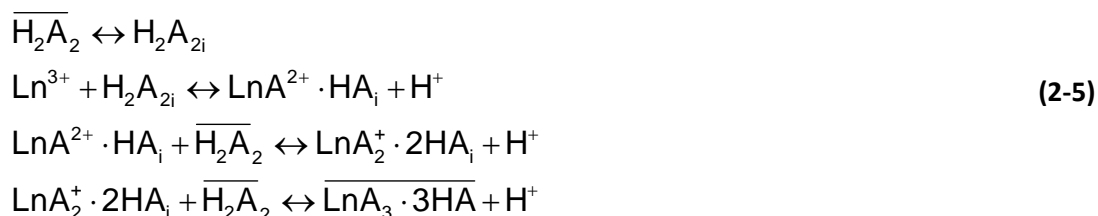
Para el caso de la extracción de Dy^{3+} en medio cloruro,²⁵ se apunta la existencia de una especie adicional diferente a la ya conocida para valores altos de acidez (por encima de concentraciones de $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de HCl). Dicha especie se formaría por un proceso de solvatación distinto del intercambio catiónico según el equilibrio:



También se ha mencionado la posibilidad de la existencia de especies formadas por los lantánidos y el D2EHPA en disolución acuosa. Éste es el caso del trabajo de Aguilar *et al*²⁶ para la extracción de Eu^{3+} en medio perclorato, en el que, además de la especie mayoritaria $\overline{\text{EuA}_3(\text{HA})_3}$, se indica la existencia de la especie EuA_2^+ en la fase acuosa.

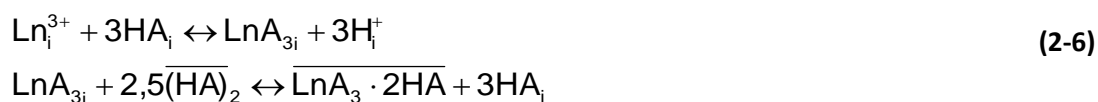
Las mismas propiedades que hacen de los extractantes basados en el fósforo unos buenos reactivos en la extracción líquido-líquido, los hacen activos en la interfase disolvente orgánico-agua. Por ejemplo, su naturaleza anfipática teniendo a la vez funcionalidad hidrofílica e hidrofóbica es importante en ambos procesos. Así, en la extracción líquido-líquido, la cabeza polar de oxígeno-fósforo compleja al ion metálico de su medio acuoso, reemplazando el agua de hidratación con enlaces metal-oxígeno del extractante. Los grupos alquilo no polares rodean al complejo metálico y actúan solubilizándolo en la fase orgánica. Incluso a concentraciones muy bajas, estos compuestos tienden a saturar la interfase orgánica-acuosa con el grupo hidrofílico dirigido hacia la fase acuosa y la porción hidrofóbica de la molécula dirigida hacia la fase orgánica.²⁷

Yoshizuka *et al*^{28,29} proponen, en su estudio de la cinética de la extracción de holmio e itrio con D2EHPA, un mecanismo que ocurre en la interfase:



Donde el subíndice *i* indica la especie que se encuentra en la interfase.

Mientras que otros autores^{23,30} proponen un mecanismo que también ocurre en la interfase pero en el que primero se formaría una especie neutra y luego se uniría a moléculas coordinantes de D2EHPA para ser extraído según los equilibrios:



En nuestro caso, el trabajo experimental realizado se ha encaminado a la búsqueda de un sistema que nos permita elucidar la cinética de extracción de lantánidos en medio

nitrate mediante D2EHPA con una celda de Lewis modificada, a fin de obtener los parámetros que afectan a la velocidad de extracción.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.2.1. Reactivos y disoluciones.

2.2.1.1. Reactivos.

- Nitrato de Neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [16454-60-7]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Óxido de Holmio (Ho_2O_3 , CAS[12055-62-8]); sólido, >99,9%, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato Sódico (NaNO_3 , CAS [7631-99-4]); sólido, PA, Lachema (República Checa).
- Ácido Nítrico (HNO_3 , CAS[7697-37-2]); 65% PA, Lachema (República Checa).
- Hidróxido Sódico (NaOH , CAS[1310-73-2]); sólido, 98%, Lachema (República Checa).
- Ácido Etilendiaminotetraacético, sal disódica (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CAS [6381-92-6]); sólido, PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo (PbCl_2 , CAS [7758-95-4]); sólido, 97%, PA, Panreac (España).
- Biftalato Potásico ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, CAS [877-24-7]); sólido, PA, Panreac (España).
- Fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, CAS [77-09-8]); sólido, PA, Merck (Alemania).
- Hexametilentetramina (Urotropina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, CAS [100-97-0]); sólido, >99.5%, PA, Fluka (Suiza).
- Formiato Sódico (CHNaO_2 , CAS [141-53-7]); sólido. PA, Fluka (Suiza).
- Ácido di-2etilhexilfosfórico, D2EHPA ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$, CAS [298-07-7]); 96%, PA, Koch-Light Lab. (Reino Unido), utilizado como extractante.
- Disolvente Slovnaft, fracción ligera de n-alcanos (fracción ligera del dodecano: C_{10} 5,4; C_{11} 40,6; C_{12} 40,4; C_{13} 13,1 wt.%); peso molecular medio 164,2; con una densidad y viscosidad cinemática de $0,743 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a 25°C , se utilizó como disolvente orgánico previo lavado con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico, con el fin de purificar el disolvente de aminas, Slovnaft Plc (República Eslovaca).
- Arsenazo III ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$, CAS [1668-00-4]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Naranja de Xilenol ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}\text{NSNa}_4$, CAS [1611-35-4]); sólido, PA, Panreac (España).

- Bromuro Potásico (KBr, CAS [7758-02-3]); sólido, para espectroscopía IR, Fluka (Suiza).

2.2.1.2. Disoluciones.

- Disoluciones madre de los elementos lantánidos de concentración $2,5 \text{ mmol.dm}^{-3}$, mediante la disolución de las cantidades apropiadas de nitratos de lantánidos en ácido nítrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. En el caso del óxido de holmio, este no se disuelve en ácido poco concentrado, por lo tanto primero se tiene que disolver forzando el ataque con ácido nítrico concentrado del mismo. Se toma la cantidad necesaria del ácido concentrado para tener la concentración final y se disuelve en éste el óxido de holmio.
- Estas disoluciones fueron estandarizadas mediante valoración complexométrica con EDTA usando naranja de xilenol como indicador.³¹ El método de valoración es bastante sencillo. Se toman 5 cm^3 de la disolución madre de lantánido y se le añaden de 20 a 30 cm^3 de agua, de 0,2 a 0,3 g de hexametilentetramina y 3 o 4 gotas de naranja de xilenol $1,5 \text{ mmol.dm}^{-3}$. El punto final de la valoración con EDTA 5 mmol.dm^{-3} se toma cuando se produce el cambio de coloración de la disolución de violeta-rojizo a amarillo.
- Disolución de EDTA 5 mmol.dm^{-3} , estandarizada frente a patrón de cloruro de plomo (II) (previamente recristalizado) y naranja de xilenol como indicador.³²
- Disolución de Fenolftaleína, 5 g.dm^{-3} en agua:etanol (1:1).
- Disolución reguladora de formiato sódico/ácido fórmico, preparada con formiato sódico de concentración $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ y adición de ácido nítrico $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ hasta alcanzar un pH de 3,15.
- Disolución del reactivo Arsenazo III de concentración $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ para la determinación de metal en el sistema FIA en una disolución tampón de formiato sódico/ácido fórmico preparada como se ha indicado anteriormente.
- Disolución de carga de metal lantánido para una serie de experimentos: se prepara un volumen de esta disolución madre, suficiente para realizar una serie de experimentos, se ajusta el pH con HNO_3 o NaOH hasta el valor deseado y se ajusta la fuerza iónica a un valor de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ con NaNO_3 .

- Membrana líquida: disoluciones de D2EHPA en Slovnaft (n-alcanos) preparadas a partir de una cantidad pesada del extractante y enrasando con el disolvente.

2.2.2. Aparatos.

- Espectrofotómetro ATI-UNICAM 8625 UV/VIS (Reino Unido).
- Bomba peristáltica Z2pp, Zalimp (Polonia).
- Tubos de Tygon™ para bomba peristáltica de diámetro interno 1,02 mm, Elkay (EE.UU.).
- Válvula de inyección modelo 5041, Rheodyne (EE.UU.), con canales de diámetro interno 0,7 mm y un volumen de inyección de 30 μ l.
- Celda de flujo para FIA de 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Capilares de PTFE de diámetro interno 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Celda de Lewis modificada de vidrio para el estudio del transporte de especies con membranas de volumen de fabricación propia.
- Agitador magnético mecánico, con dos motores para la agitación magnética y uno para la mecánica, diseñado para la celda de vidrio de fabricación propia.
- pH-metro modelo Ion Analyzer 3040, Jenway (Reino Unido), equipado con un micro electrodo de vidrio.
- Espectrofotómetro FT-IR modelo 16PC, Perkin Elmer (EE.UU.)

2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS.

La concentración de neodimio y holmio fue seguida mediante la reacción colorimétrica con Arsenazo III a 660 nm mediante un sistema FIA. Debido a limitaciones de la bomba peristáltica utilizada en esta ocasión, el flujo de cada canal se mantuvo en 0,86 ml.min⁻¹.

En este caso, el sistema FIA utilizado consta de dos canales: el canal del tampón que pasa a través de la válvula de inyección arrastrando la muestra y el canal de reactivo. El montaje se muestra en la Figura 2-1.

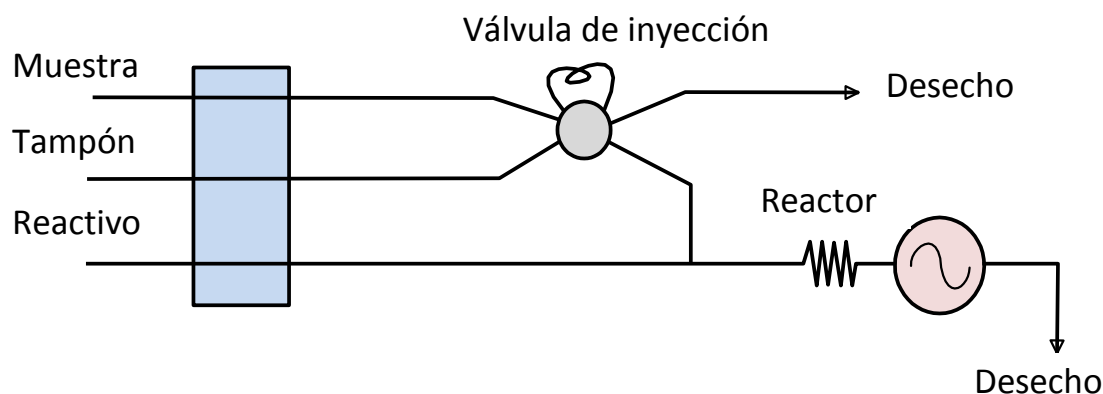


Figura 2-1. Sistema FIA utilizado en la determinación de lantánidos. Canal de muestra, canal de tampón, canal de reactivo, válvula de inyección de muestra de 30 μl , desecho, reactor de serpentín de 100 cm.

La optimización de este sistema FIA se describe en detalle en el capítulo posterior⁵ de la presente memoria.

La técnica de espectrometría de infrarrojo en pastillas de KBr, junto al análisis elemental de C, H y N realizado con un analizador modelo 2400 CHNS10 serie II, Perkin Elmer (EE.UU.) se emplearon para determinar la composición de un precipitado que aparecía en algunos de los experimentos realizados. Así mismo se utilizó un microanalizador de rayos X acoplado a microscopía electrónica, modelo JXA-840A, Jeol (EE.UU.) con el mismo propósito.

2.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.4.1. Sistema químico.

La cinética de extracción y reextracción de lantánidos con D2EHPA se estudió bajo las siguientes condiciones químicas:

- Disolución acuosa cargada: medio nitrato con una fuerza iónica de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, conteniendo bien neodimio bien holmio como elementos representativos de los lantánidos (ligeros y pesados respectivamente). El pH inicial se ajustó entre 1,38 y 3,5, dependiendo del experimento realizado.
- Disolución acuosa receptora: ácido nítrico de $0,1$ a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- Disolución orgánica: que actuará como membrana líquida de volumen: ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), disuelto en Slovnaft. Este disolvente se escogió porque presenta una buena compatibilidad con soportes microporosos orgánicos, es un buen disolvente para altas concentraciones de D2EHPA y forma membranas líquidas

relativamente estables y con pocas pérdidas, al poseer un elevado punto de ebullición.

2.4.2. Equilibrio de distribución líquido líquido.

Bajo las condiciones anteriores se estudió el comportamiento del sistema químico D2EHPA-neodimio en equilibrio mediante pruebas en discontinuo utilizando tubos de vidrio provistos de tapón. En ellos se ponían en contacto cantidades iguales de disolución acuosa cargada y disolución orgánica y se agitaban con un mezclador rotatorio hasta el equilibrio, al menos durante tres horas para obtener la extracción del metal. La disolución orgánica era separada y puesta en contacto con la disolución acuosa receptora, procediéndose de forma similar para obtener la reextracción del metal. Se tomó una concentración de D2EHPA de $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ y todos los experimentos se realizaron a 25°C . El análisis de neodimio se realizó mediante la técnica FIA descrita anteriormente.

2.4.3. Estudio del sistema de membrana líquida de volumen.

La configuración de membrana líquida de volumen escogida, se realizó con un disolvente orgánico menos denso que el agua, lo que obliga a separar en el mismo módulo la disolución cargada de la receptora. Cuando la fase orgánica es más densa que la acuosa, la misma disolución orgánica actúa de separador y el módulo en estos casos suele ser en forma de U. La mayor parte de los módulos empleados cuando la fase orgánica es menos densa que la acuosa utiliza un diseño de vasos concéntricos. Este diseño presenta el inconveniente de presentar una baja reproducibilidad debido a la agitación poco eficiente de cada una de las fases.

El módulo de vidrio utilizado en este estudio es una modificación de la celda original de Lewis.³³ Consta de dos receptáculos separados, unidos por un cuerpo central que se llena de fase orgánica, como se puede observar en la Figura 2-2. Con este diseño en forma de H se consigue una buena agitación en cada una de las fases por separado. Se asegura una agitación reproducible de la disolución orgánica mediante unas palas de teflón planas de 29 mm de diámetro que giran ambas en la misma dirección y a 2 mm de la superficie. La geometría de las palas evita la creación de vórtices. Se utiliza un solo motor de velocidad regulable lo que asegura una buena convección de un

receptáculo al otro. La velocidad de agitación de la disolución orgánica se fijó en 110 min^{-1} . La interfase se mantiene estable hasta una frecuencia de 135 min^{-1} , por encima de la cual se crean vórtices que hacen irreproducible la geometría de la interfase.

La agitación de las fases acuosas se realizó con agitadores magnéticos recubiertos de teflón de 5 mm de diámetro y 25 mm de longitud; la velocidad de giro se estableció con un tacómetro en 120 min^{-1} . Se ha encontrado para el transporte de ácido cítrico³⁴ y zinc³⁵ que el flujo a través de la membrana líquida, para esta misma celda, alcanza un valor estacionario para frecuencias entre 90 y 130 min^{-1} , lo cual sugiere que la contribución de la resistencia difusional a la velocidad total de transporte es la menor posible bajo las condiciones del estudio. A partir de este intervalo, la interfase se vuelve inestable y la velocidad de transporte aumenta debido a un incremento del área interfacial.³⁶

Los volúmenes de los compartimentos destinados a las disoluciones cargada y receptora fueron de 255 cm^3 y 140 cm^3 respectivamente, con lo que simultáneamente al transporte del metal de una fase acuosa a la otra se realiza una operación de concentración. El volumen de la fase orgánica fue de 90 cm^3 . Todos los experimentos se realizaron a una temperatura constante de 25°C .

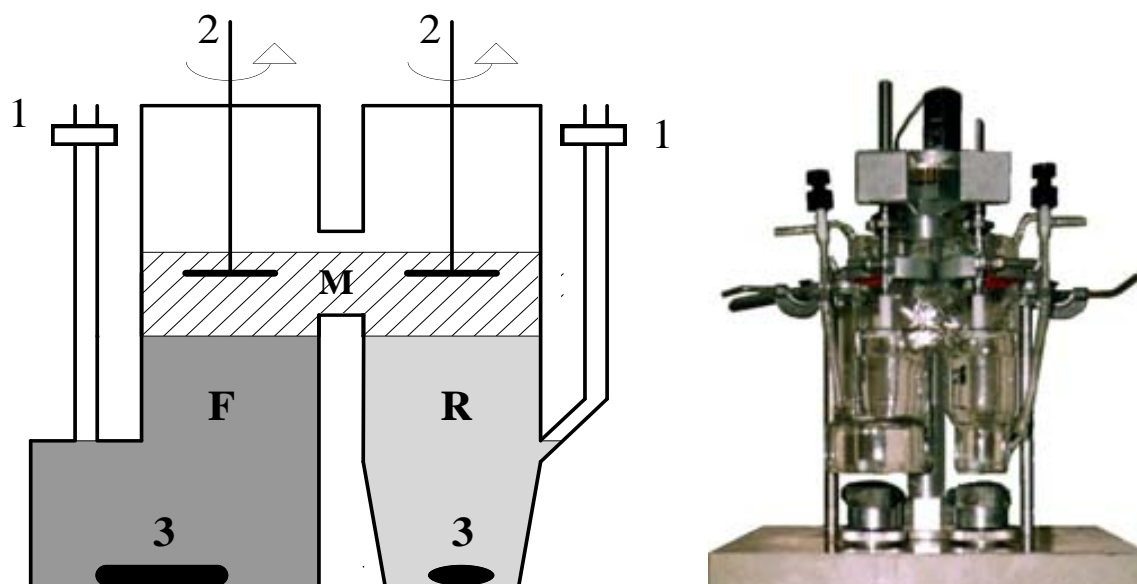


Figura 2-2. Esquema del módulo de membrana líquida de volumen. F: disolución de carga, M: membrana líquida, R: disolución receptora; 1: toma de muestra, 2: discos agitadores, 3: agitadores magnéticos.

El área interfacial, debido a que el módulo de vidrio es de fabricación propia y carece de una geometría precisa, se midió mediante pesada de la disolución orgánica, siendo el área entre la disolución cargada y la membrana líquida de $21,8 \text{ cm}^2$, mientras que el área entre la disolución receptora y la membrana líquida es de $20,0 \text{ cm}^2$.

De los elementos estudiados, neodimio y holmio, se ha puesto una mayor atención al primero debido a su mayor significación entre los elementos ligeros (más utilizados) de los lantánidos. Se analizó el comportamiento del sistema respecto a la variación del pH inicial entre 1,3 y 3,5, la concentración de ácido en la disolución receptora entre $0,1$ y $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ y la concentración inicial de metal en la disolución de carga entre 18 y 120 mg.dm^{-3} . La acidez de la disolución de carga se reguló con HNO_3 o NaOH , fijándose la fuerza iónica a $I=0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ utilizando NaNO_3 .

Durante los experimentos de transporte, la concentración del metal lantánido fue seguida en ambas disoluciones acuosas mediante la utilización del sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) descrito. Para analizar la disolución cargada, la matriz de las disoluciones de calibrado consistió en $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaNO_3 y pH 3 y para la disolución receptora, fue de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ HNO_3 . En ambos casos la recta de calibrado se realizó entre 1 y 10 mg.dm^{-3} , diluyendo las muestras según fuese necesario para satisfacer este intervalo de trabajo. El proceso de toma de muestra consistió en sustraer con una pipeta, a intervalos regulares, 2 cm^3 de la fase de carga y de la fase receptora, y restituir esta cantidad con las disoluciones iniciales. Además de la concentración de metal se midió el pH en la muestra de la disolución cargada.

El objetivo de este estudio es analizar los factores que afectan el transporte de metal entre una fase y otra y encontrar las condiciones óptimas para maximizar dicho transporte.

Estos resultados se utilizarán luego en el desarrollo de un módulo de pertracción de membrana líquida contenida. Como se podrá comprobar de los datos de equilibrio contenidos en este estudio, los factores que más afectan al proceso de extracción y reextracción son el pH de la disolución de carga y la concentración de ácido en la fase receptora.

2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.5.1. Extracción líquido-líquido. Coeficiente de distribución.

Los datos sobre distribución de metal entre las fases en equilibrio se expresaron en forma del coeficiente de distribución que se define como la relación de concentraciones totales en cada una de las fases en el equilibrio.

$$D_M = \frac{\text{Concentración de todas las especies conteniendo M en la fase orgánica}}{\text{Concentración de todas las especies conteniendo M en la fase acuosa}} = \frac{[M]_{t,org}}{[M]_{t,aq}} \quad (2-7)$$

Se puede utilizar este valor para conocer qué parámetros afectan al sistema y compararlo con la situación de transporte a través de una membrana en la cual no se alcanza el equilibrio al ser un sistema dinámico, aunque se suele admitir la situación de estado estacionario en la interfase, estado que en muchos casos emula el estado de equilibrio. Todos los experimentos fueron realizados en las mismas condiciones (más tarde utilizadas en la celda de transporte) con una concentración de D2EHPA de $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$, y una concentración de metal de $2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, utilizando una fuerza iónica de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ con NaNO_3 . En la Figura 2-3 se muestra la influencia de la acidez de la fase de carga sobre el coeficiente de distribución, mostrando una línea recta cuya pendiente es de 2,5.

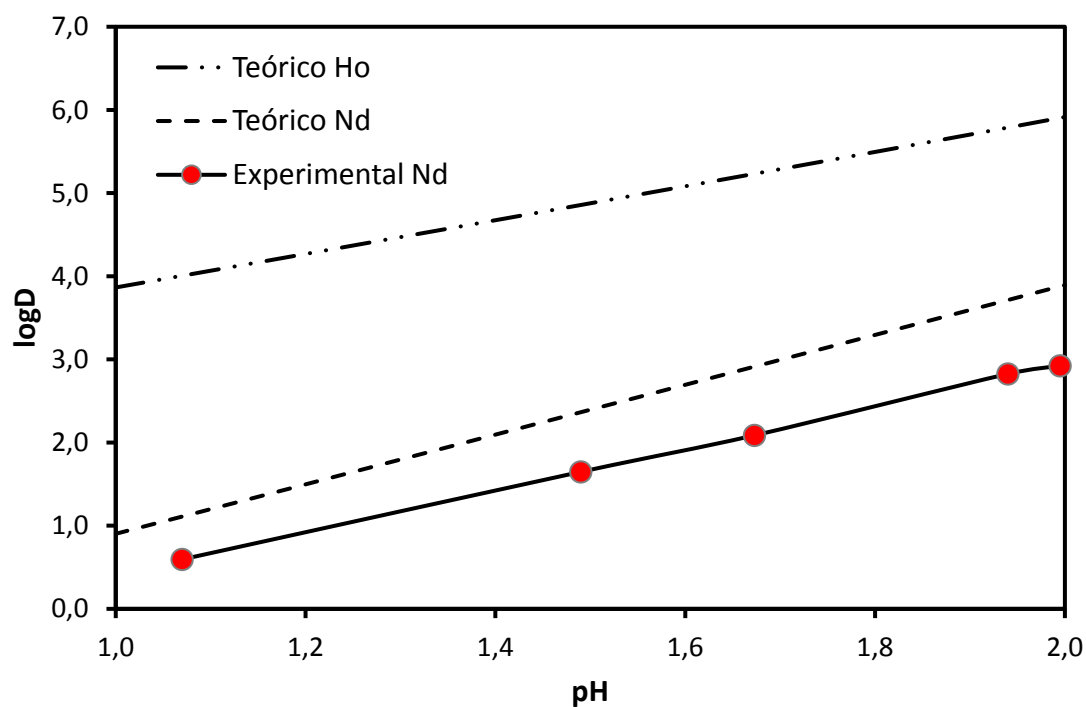
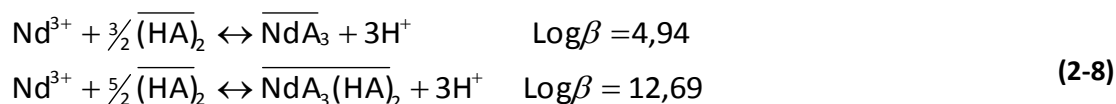
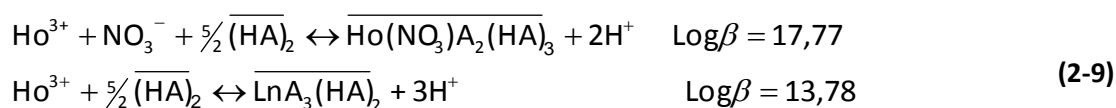


Figura 2-3. Comparación de la variación de Log D de neodimio y holmio en función del pH de la disolución de carga; calculado (calculado) y experimental (línea continua).

En estudios anteriores³⁷ se ha descrito un modelo de extracción para el neodimio en el que se indica la formación de dos posibles complejos, por una parte un compuesto con tres moléculas de D2EHPA y por otra la inclusión de un dímero de la molécula de D2EHPA en la esfera de coordinación. Los cálculos se han realizado mediante el programa MEDUSA³⁸ y SED³⁹ con el algoritmo SOLGASWATER⁴⁰ considerando que la relación de volúmenes de la disolución orgánica y acuosa es uno.



En el caso del holmio se ha descrito un modelo análogo, pero que incluye la formación de complejos mixtos con moléculas de nitrato coordinadas.²⁴



En ambos casos A indica D2EHPA y la barra superpuesta la disolución orgánica.

Los valores que caracterizan cuantitativamente las reacciones de hidrólisis del metal, su interacción con el medio nitrato, así como las constantes de acidez y agregación del D2EHPA fueron tomadas de la bibliografía.^{41,42}

Estos modelos se realizaron con unos valores de concentración de metal y extractante sensiblemente inferiores a los utilizados en el presente trabajo, y por lo tanto hay que tener en cuenta otros factores para concentraciones elevadas de extractante, ya que ocurren fenómenos adicionales en la disolución orgánica. El D2EHPA muestra un comportamiento no ideal en disolventes alifáticos⁴³ a concentraciones superiores a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, por lo que se debe evitar aplicar constantes de equilibrio fuera del intervalo de concentraciones en las que éstas fueron determinadas. Es por ello que las pendientes experimentales de logD frente al pH son menores que los valores esperados con el citado modelo. Así mismo se produce un aumento de la viscosidad de la disolución orgánica con el aumento de la concentración de extractante, hecho que puede disminuir la solubilidad de los compuestos formados entre el D2EHPA y el metal en dicha fase. Adicionalmente, dicho aumento de extractante facilita la formación de agregados del mismo,⁴⁴ lo que determinaría un descenso de la eficacia de la extracción

del metal. Ambos fenómenos, aumento de la viscosidad y formación de agregados de orden superior, pueden explicar las diferencias observadas entre el modelo teórico y los resultados obtenidos por nosotros. No obstante el modelo estequiométrico puede seguir siendo válido ya que los valores experimentales siguen la relación definida entre el coeficiente de extracción y el pH de los modelos propuestos.

Por otro lado y en experimentos separados, se determinó la variación de Log D con la concentración libre de metal para observar cómo le afecta a la fuerza impulsora un aumento de concentración de metal. En el capítulo 6 se describe un módulo de membrana líquida contenida para el tratamiento de una disolución que contiene neodimio. En dicho sistema no se alcanza el equilibrio entre fases, pero se alcanzaría un estado estacionario y, por tanto, se mantendría una relación de concentraciones constante con el tiempo. El resultado se muestra en la Figura 2-4 donde al aumentar la concentración de metal se produce una disminución del coeficiente de distribución. Esto puede explicarse porque se llega a saturar la disolución orgánica en su interfase con el agua y se bloquea la extracción de más metal, lo que provoca que el coeficiente de distribución disminuya de manera apreciable.

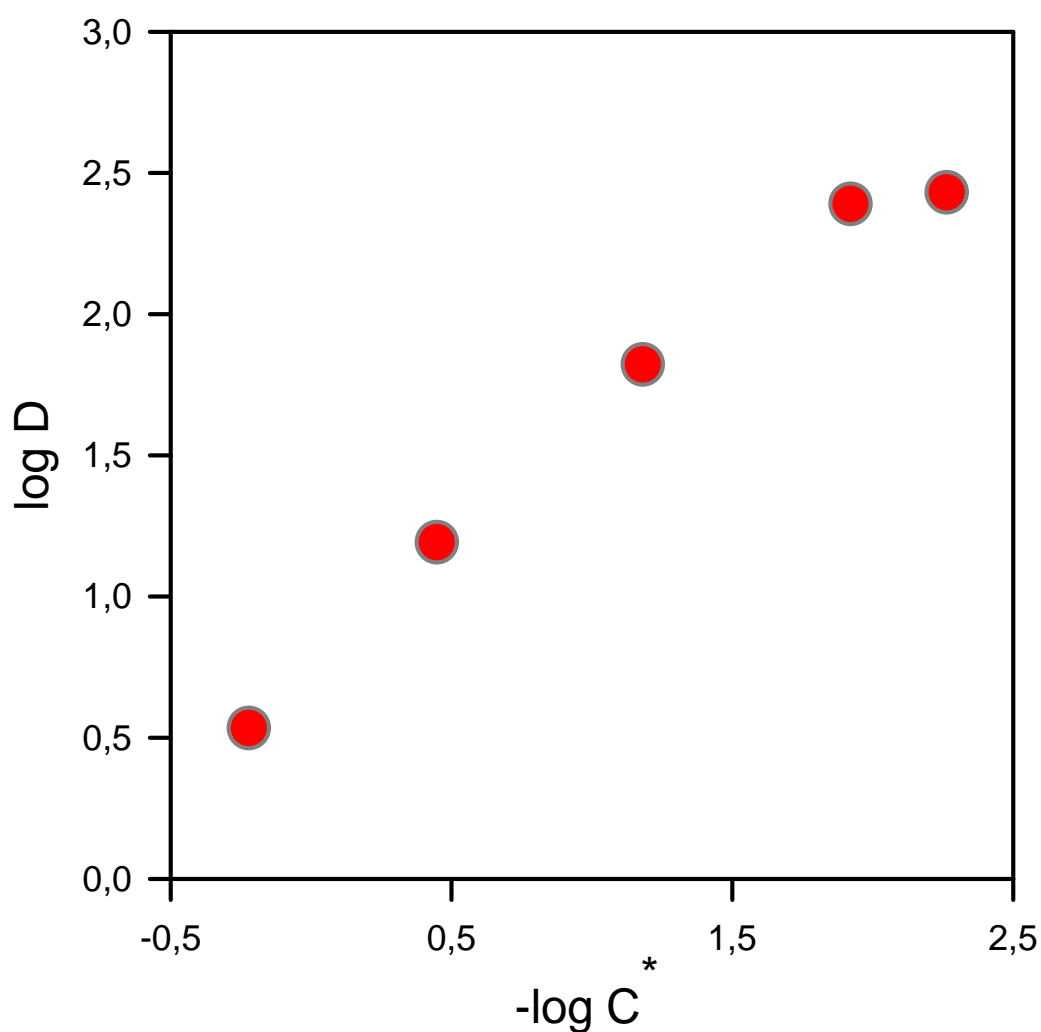


Figura 2-4. Variación de Log D con la concentración de neodimio en equilibrio en la fase cargada a pH 2.

Al igual que en el caso anterior se utilizó una concentración de D2EHPA de $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ y una fuerza iónica de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$. Cuando la concentración inicial de metal en la fase de carga es superior a $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ se observa en la fase orgánica un volumen importante de un precipitado identificado como $\text{Nd}(\text{D2EHPA})_3$, como se describirá más adelante.

2.5.2. Membrana líquida de volumen. Modelo cinético de transporte.

La transferencia de metal de la fase de carga a la receptora a través de una membrana líquida de volumen es un proceso que incluye tanto parámetros difusionales como cinéticos.⁴⁵

La especie transferida tiene que pasar del seno de una disolución acuosa a otra, pasando por una disolución orgánica intermedia que separa las dos fases.

Puesto que los productos finales del proceso de extracción se encuentran en una forma química diferente de la inicial, se tiene que producir formación y ruptura de enlaces químicos. Independientemente de dónde se produzcan, ya sea en la interfase (reacción heterogénea) o en el seno de una de las dos fases (reacción homogénea), la velocidad de estas reacciones se refleja en el proceso temporal de paso de un lado al otro de la membrana.

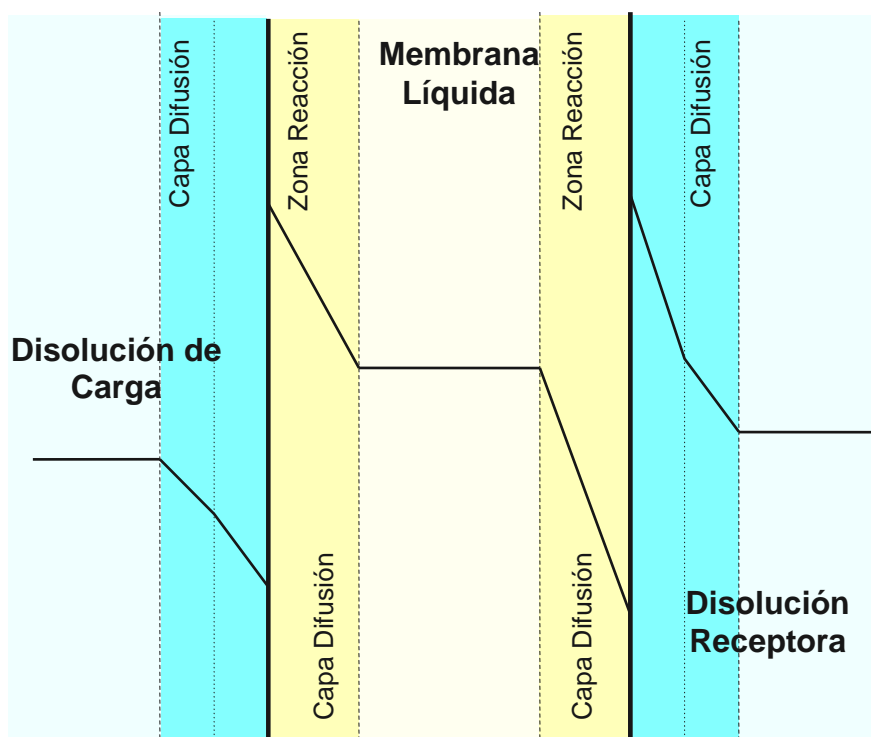


Figura 2-5. Hipotético perfil de concentraciones de las especies de neodimio en un sistema de membrana líquida (tres fases líquidas).

El proceso de transferencia de masa comprende varias etapas, tal como se ilustra en la Figura 2-5:

- Transferencia del metal desde el seno de la disolución cargada al límite de la capa de difusión de la interfase.
- Difusión del metal a través del grueso de la capa de difusión estacionaria junto a la interfase.
- Reacción con el extractante, ya sea en una u otra fase, o en la misma interfase.

- Difusión del complejo formado desde la interfase al seno de la fase orgánica, y simultánea ocupación del hueco en la interfase por una molécula nueva de extractante procedente del seno de la membrana líquida.
- Destrucción del complejo ya sea en una u otra fase, o en la misma interfase.
- Difusión a través del grueso de la capa de difusión estacionaria junto a la interfase.
- Transferencia del metal desde la capa de difusión de la interfase al seno de la disolución receptora.

En general la etapa más lenta es la que realmente controla la velocidad del proceso y por lo tanto la velocidad de transferencia global puede estar controlada por la reacción química⁴⁶ si ésta es muy lenta. Sin embargo, Danesi *et al*⁴⁷ sugieren dos posibilidades distintas que podrían interpretar el comportamiento de la velocidad de extracción. Un modelo asume que es la reacción interfacial la que determina la velocidad, mientras que el otro sugiere que está controlada por la capa de difusión interfacial, siendo en este caso la reacción química muy rápida.

Cuando se estudia un proceso de extracción, se trabaja en un régimen de agitación de las fases. Estos sistemas tienen todos unos comportamientos parecidos, apareciendo dos zonas claras en la variación de la velocidad de extracción con la agitación; una primera donde ésta aumenta con la velocidad de agitación, y una segunda donde se vuelve constante.

Se trata por tanto de disminuir el grueso de las capas de difusión adyacentes a la interfase a cero o a un valor constante para evitar que en la velocidad global de transferencia exista un término variable debido a la difusión.

En el modelo de transporte a través de membranas líquidas de volumen que se propone se hacen los siguientes supuestos:

- Perfecta agitación de las tres fases; lo que implica resistencia difusional mínima y constante.
- Volumen constante de las fases de carga, membrana y receptora.
- Expresiones de velocidad de pseudo primer orden para las reacciones en la interfase de cada fase.

Así mismo se supone que el balance de masas se cumple en cualquier punto y momento; esto es, no hay pérdidas apreciables de metal en ningún punto. Incluso si

aparece precipitado en la fase acuosa, la cantidad de éste se considera despreciable respecto a la cantidad total de metal.

Se define la concentración reducida Γ a fin de normalizar las concentraciones en los distintos experimentos y poder realizar una comparación directa de los mismos como:

$$\Gamma = \frac{C}{C_{ref}} \frac{V}{V_{ref}} \quad (2-7)$$

Siendo C la concentración del metal y V el volumen de la fase, se toma como referencia la concentración y volumen iniciales de la fase de carga. El volumen total no varía, ya que después de tomar una muestra, se añade la misma cantidad que se ha extraído de la disolución inicial, tanto de la disolución de carga como de la disolución receptora.

Aplicando la ecuación (2-7) a cada fase se obtiene para cada momento:

$$\begin{aligned} \Gamma_F &= \frac{C_F}{C_{F0}} \\ \Gamma_M &= \frac{C_M}{C_{F0}} \frac{V_M}{V_F} \\ \Gamma_R &= \frac{C_R}{C_{F0}} \frac{V_R}{V_F} \end{aligned} \quad (2-8)$$

Los subíndices F, M, R indican la fase de carga, membrana y receptora, respectivamente.

Suponiendo que se cumple el balance de masas en todo momento

$$\Gamma_F + \Gamma_M + \Gamma_R = 1 \quad (2-9)$$

se puede describir la variación de la concentración reducida con el tiempo en cada fase como:

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma_F}{dt} &= -k_{F+} A_F \Gamma_F + k_{F-} A_F \Gamma_M \\ \frac{d\Gamma_M}{dt} &= k_{F+} A_F \Gamma_F - k_{F-} A_F \Gamma_M - k_{R+} A_R \Gamma_M + k_{R-} A_R \Gamma_R \\ \frac{d\Gamma_R}{dt} &= k_{R+} A_R \Gamma_M - k_{R-} A_R \Gamma_R \end{aligned} \quad (2-10)$$

Siendo A el área de la interfase e indicando con el subíndice + y -, la reacción directa e inversa respectivamente.

Teniendo en cuenta la relación propuesta en la ecuación (2-8), se obtendría reordenando para expresarlo en concentraciones.

$$\begin{aligned}
\frac{dC_F}{dt} &= -k_{F+} A_F C_F + k_{F-} A_F C_M \frac{V_M}{V_F} \\
\frac{dC_M}{dt} &= k_{F+} A_F C_F \frac{V_F}{V_M} - k_{F-} A_F C_M - k_{R+} A_R C_M + k_{R-} A_R C_R \frac{V_R}{V_M} \\
\frac{dC_R}{dt} &= k_{R+} A_R C_M \frac{V_M}{V_R} - k_{R-} A_R C_R
\end{aligned} \tag{2-11}$$

Las constantes de velocidad en la ecuación (2-11) son parámetros globales que incluyen constantes de velocidad de reacción, términos relevantes de concentración (por ejemplo concentración libre de extractante, la cual es relativamente constante) y eventualmente términos de equilibrio y cinéticos de adsorción. Sin embargo, estas constantes de velocidad no pueden ser tratadas como constantes de formación y descomposición de complejos, debido precisamente a que incluyen términos de resistencia difusional.

Las constantes de velocidad fueron estimadas tanto a través de la dependencia experimental de la concentración con el tiempo por el método de Rosenbrook,⁴⁸ como utilizando un programa comercial denominado Scientis™ versión 2.0 de MicroMath, Inc. Se comprobó que se obtenían resultados análogos, por lo que se optó por este último programa dada su facilidad de uso. Como función objetivo se utilizó la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores calculados y experimentales de las concentraciones reducidas.

$$U = \sum_{i=0}^t (\Gamma_i - \Gamma_{i\text{exp}})^2 \tag{2-12}$$

El programa compila los datos del sistema introducido, dando como resultado el cálculo de los parámetros que se le piden como incógnitas. El fichero con la ecuación utilizada fue:

```
// Calculo de Constantes, KI1122
IndVars: t
DepVars: CM,CF,CR
Params: CFI,VM,VF,VR,KFD,KFB,KRD,KRB,AR, AF
CF' = -(KFD*AF*CF)+(KFB*AF*CM*VM)/VF
CM' = (KFD*AF*CF*VF)/VM - (KFB*AF*CM) - (KRD*AR*CM) + (KRB*AR*CR*VR)/VM
CR' = (KRD*AR*CM*VM)/VR - (KRB*AR*CR)
//Initial conditions and constraints
t=0.0
```

CF=CFI
CM=0.0
CR=0.0
KFD=0.001
KFB=0.001
KRD=0.001
KRB=0.001
0<CF<CFI
0<CM
0<CR
0<KFD<0.01
0<KFB<0.01
0<KRD<0.01
0<KRB<0.01
0<AR
0<AF
0<CFI
0<VM
0<VR
0<VF

Donde t es el tiempo, C es la concentración (siendo M la de la membrana, F la de la fase de carga y R la fase receptora e I es la concentración inicial), V es el volumen de cada fase, A es el área y K es la constante.

Éste es el programa general para obtener los distintos modelos cinéticos de transporte. Para eliminar una constante basta con asignarle el valor cero. La fase de carga se representa con 1 mientras que la receptora con 2. Así el modelo 1122 indica que las reacciones son reversibles en ambas interfases, el modelo 112 indica que es reversible en la fase de carga e irreversible en la fase receptora, mientras que el modelo 12 es irreversible en ambas fases. De esta manera con los valores experimentales se obtienen las constantes cinéticas de formación y descomposición que luego se utilizarán para construir las curvas teóricas, y compararlas con la evolución de los valores de concentración experimentales.

La densidad de flujo de metal a través de la interfase en el lado de la fase receptora se puede definir como:

$$J_R = \frac{V_R}{A_R} \frac{dC_R}{dt} \quad (2-13)$$

que describe el flujo total a través de la membrana de volumen. De forma análoga se puede definir el flujo inicial en la fase de carga, pero al ser la transferencia en sentido contrario al caso anterior e ir el metal de la fase acuosa a la orgánica, se tiene que cambiar el signo de la ecuación.

$$J_{F_0} = -\frac{V_F}{A_F} \frac{dC_F}{dt} \quad (2-14)$$

Se toma para el cálculo de la ecuación (2-14) el intervalo de tiempo en el cual la variación de la concentración es lineal.

2.5.3. Factores que influyen en el transporte de lantánidos en el sistema estudiado.

Utilizando la celda descrita anteriormente se estudiaron algunos de los parámetros que afectan al sistema químico. Para simplificar el estudio, se tomó como velocidad de agitación de la celda la de estudios previos con otros sistemas químicos como el transporte de zinc³⁵ y de ácido cítrico,³⁴ utilizando el mismo montaje experimental, donde se puede suponer, sobre todo en el caso del zinc, que la influencia de la agitación es similar ya que se trata de sistemas muy parecidos con el mismo extractante.

Se estudió la influencia de la concentración del ácido en la fase receptora, el pH inicial de la fase de carga y la concentración inicial de metal.

Se escogió una concentración inicial de lantánido de 120 mg.dm^{-3} porque se necesita una cierta concentración para seguir la evolución del sistema con el tiempo. Las isothermas se realizaron tomando una muestra de cada fase acuosa a intervalos regulares, midiendo la concentración del metal. Adicionalmente se siguió el pH en la fase de carga. La concentración de la fase membrana se calculó por balance de masas. El modelo matemático propuesto describe muy bien la evolución de la concentración con el tiempo como se observa en la Figura 2-6, donde los puntos representan valores experimentales y las curvas trazadas el modelo teórico.

De entre todos los modelos propuestos, el mejor ajuste se encontró cuando se supusieron reacciones reversibles en ambas interfases de la membrana (modelo 1122). Se encontró así mismo que cuando se suponen reacciones irreversibles (modelo 12), el

ajuste con los valores experimentales también es bueno, porque se ha encontrado una gran desproporción entre las constantes directas e inversas de la reacción lo que hace que la reacción esté desplazada hacia la formación de complejo.

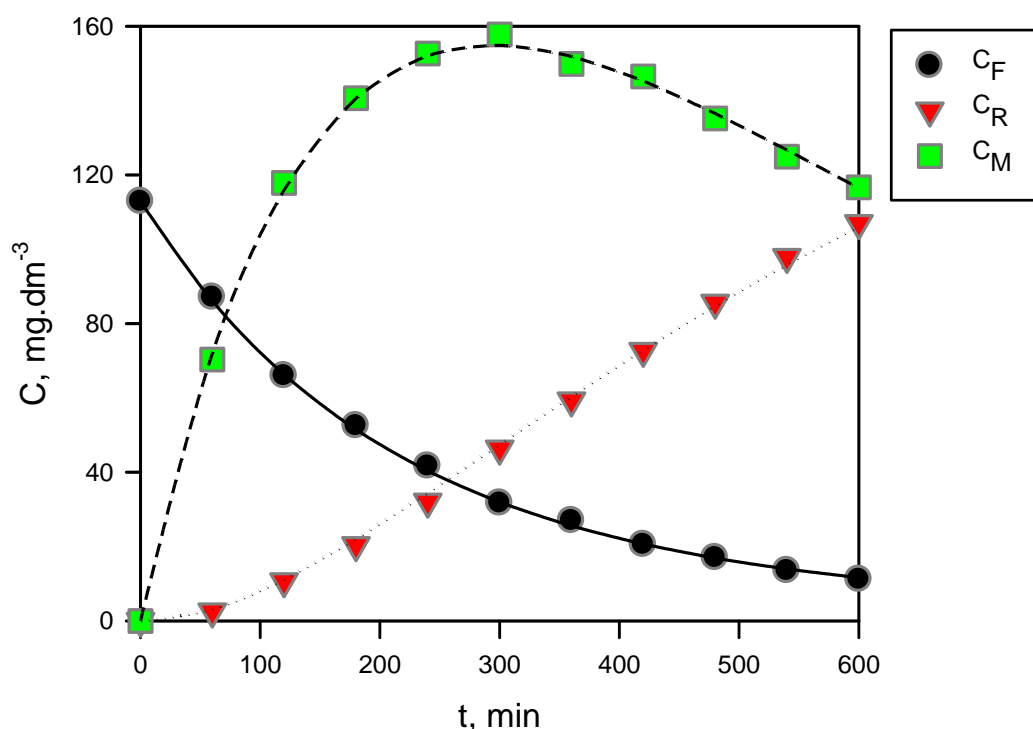


Figura 2-6 Curso de la concentración de neodimio con el tiempo en las tres fases, $\text{pH}_{\text{F}_0}=2,39$, 1M HNO_3 . Las líneas están correlacionadas de acuerdo con el modelo 1122 propuesto, asumiendo reacciones reversibles en ambas interfaces.

2.5.3.1. Influencia de la concentración de ácido nítrico en la fase receptora.

En membranas líquidas soportadas la fuerza iónica juega un papel fundamental en la estabilidad de la membrana,⁴⁹ por lo que se suele tomar la misma para las dos fases acuosas. En el caso de las membranas líquidas de volumen su importancia es mínima, y no se ha detectado paso de agua de una fase a otra. Sin embargo, una concentración alta de ácido conlleva otros problemas como la oxidación de la disolución orgánica debido a las propiedades del ácido nítrico.

En estudios previos de este sistema químico sobre membrana líquida soportada²⁴ se escogió una concentración de ácido nítrico de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, siendo ésta la concentración elegida para iniciar el estudio en membrana de volumen. Sin embargo se observó que el rendimiento del transporte era muy bajo, por lo que se aumentó hasta una concentración de $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$.

El pH inicial de la disolución de carga fue en todos los casos de 3,5. En todos los experimentos realizados se mantuvo la concentración de extractante en $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$. Con estos valores se realizaron experimentos completos para cada una de las concentraciones de ácido y se calculó la densidad de flujo de metal cuando la variación de la concentración de la fase receptora era lineal con el tiempo. Se observa que el flujo a través de la membrana se incrementa al aumentar la concentración de ácido nítrico en la fase receptora, alcanzando un valor constante a partir de $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, tal y como se representa en la Figura 2-7.

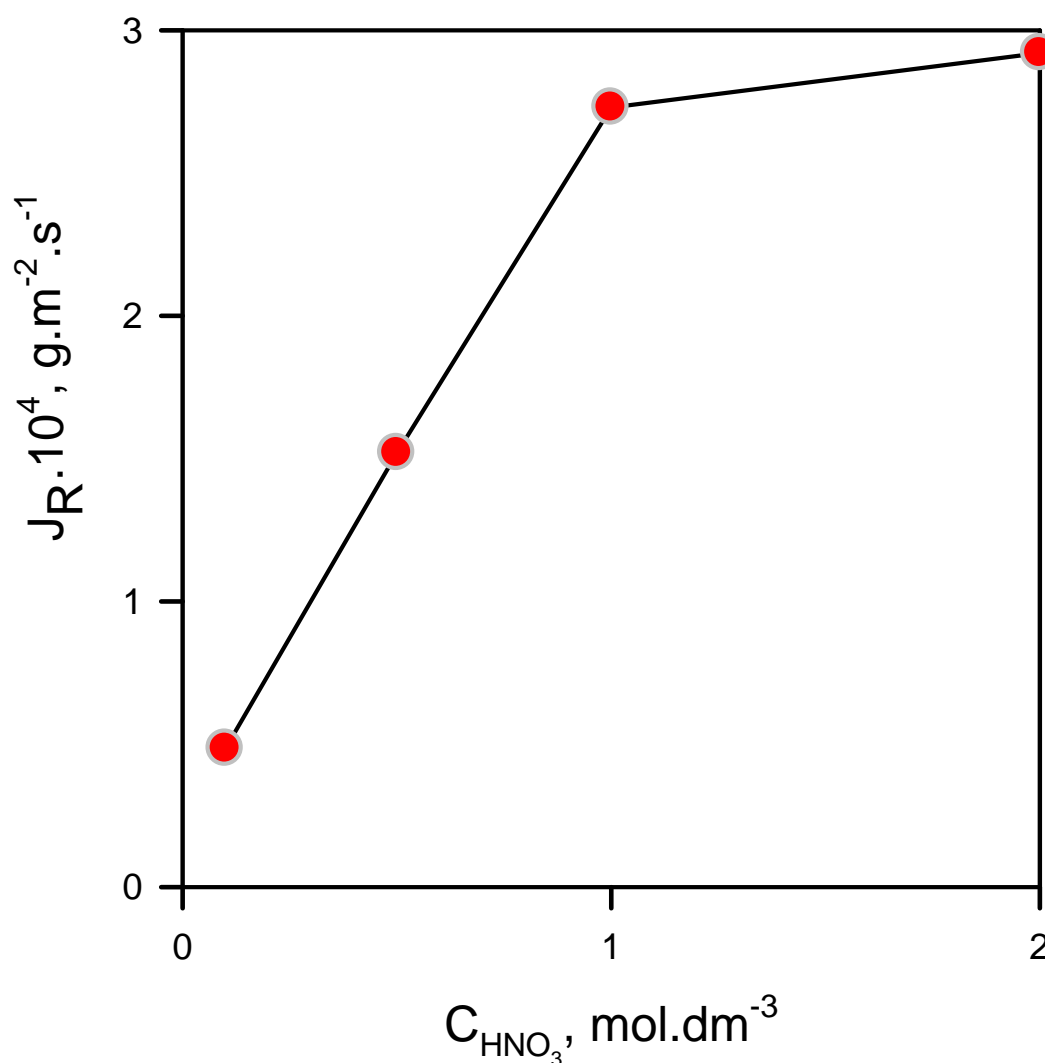


Figura 2-7. Variación de la densidad de flujo de neodimio a través de la interfase receptora con la concentración de ácido nítrico en la fase receptora.

En todos los experimentos realizados se observa que la variación de la concentración de neodimio en la fase de carga es independiente de la fase receptora y sigue una

curva muy parecida sin que se aprecien grandes diferencias. El modelo matemático planteado se ajusta bastante bien a la variación de la concentración con el tiempo como se observa en la Figura 2-8, donde se representa la concentración reducida para eliminar la variación de las concentraciones de metal en cada experimento en particular.

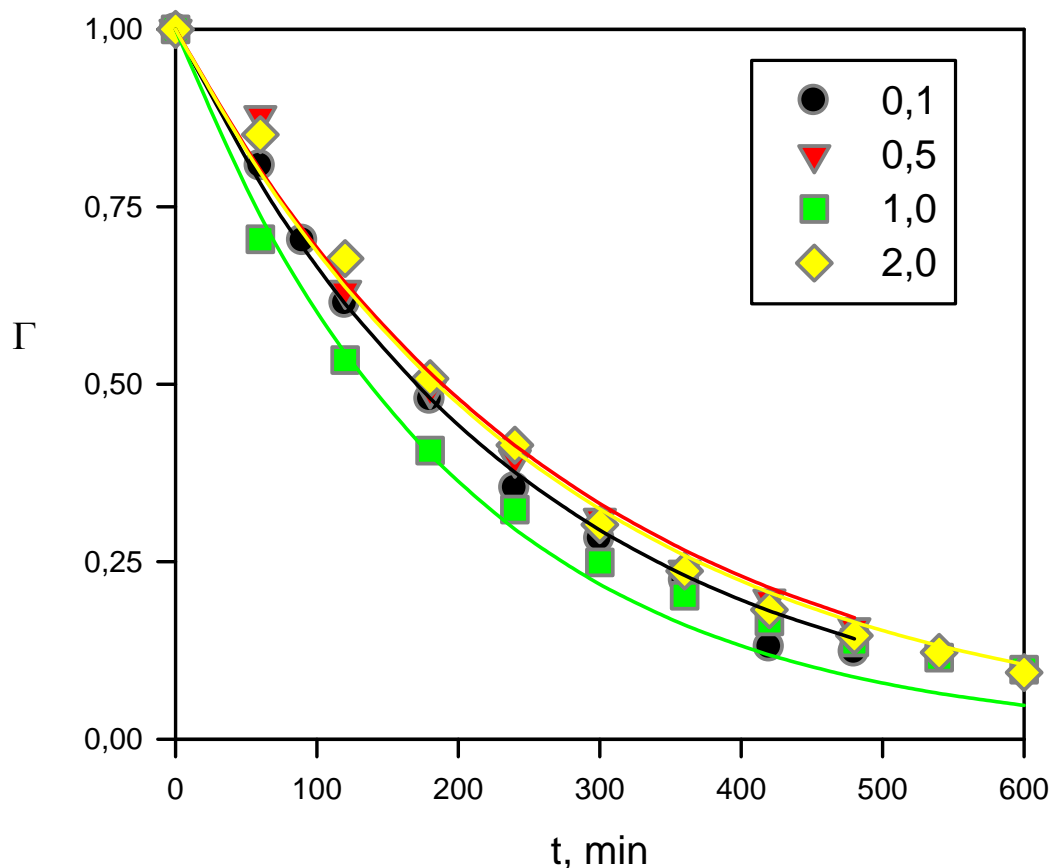
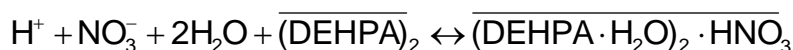


Figura 2-8. Variación de la concentración reducida de neodimio en la fase de carga con el tiempo, cuando se varía la concentración de ácido nítrico en la fase receptora entre 0,1 y 2,0 mol.dm⁻³.

Cuando el gradiente de concentración de protones es elevado, se ha descrito en la bibliografía el paso de ácido nítrico desde la fase con mayor valor de actividad termodinámica a través de la siguiente reacción:⁵⁰



De acuerdo con este mecanismo, se propone el inicio de la isoterma de extracción del ácido nítrico a partir de una concentración de 1,0 mol.dm⁻³, lo que haría descender el pH de la disolución de carga con el tiempo.

Este fenómeno podría ser la razón por la cual el pH de la disolución de carga, cuando la concentración de ácido nítrico es de $2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, es sustancialmente distinto al resto de los experimentos donde el gradiente de concentración de ácido es menor, tal como se puede observar en la Figura 2-9. En cualquier caso, este fenómeno no es lo suficientemente importante para detener el transporte de metal, al no ser el pH de la disolución de carga un parámetro importante en estas condiciones como se verá más adelante. Inicialmente el pH disminuye más rápidamente en consonancia con la caída de concentración de metal, de acuerdo con la ecuación de extracción donde cada metal se intercambia con protones.

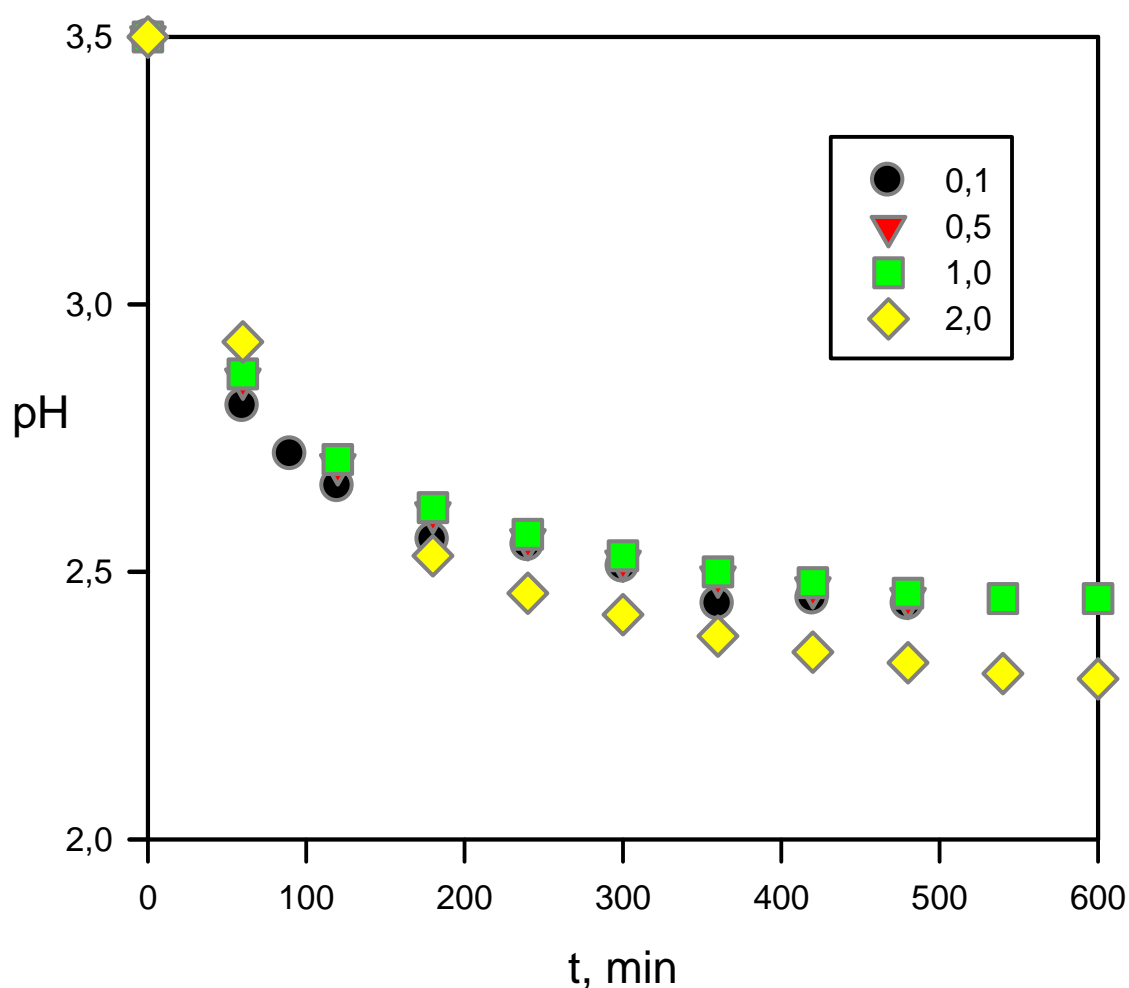


Figura 2-9. Evolución del pH de la fase de carga con el tiempo cuando se varía la concentración de ácido $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en la fase receptora.

Al aumentar la concentración de ácido en la disolución receptora se observa una diferencia fundamental en la evolución de la concentración de metal en dicha fase,

dando lugar a un incremento importante de las constantes de velocidad y alcanzándose un valor prácticamente estable por encima de una concentración de ácido nítrico de $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, como se aprecia en la Figura 2-10.

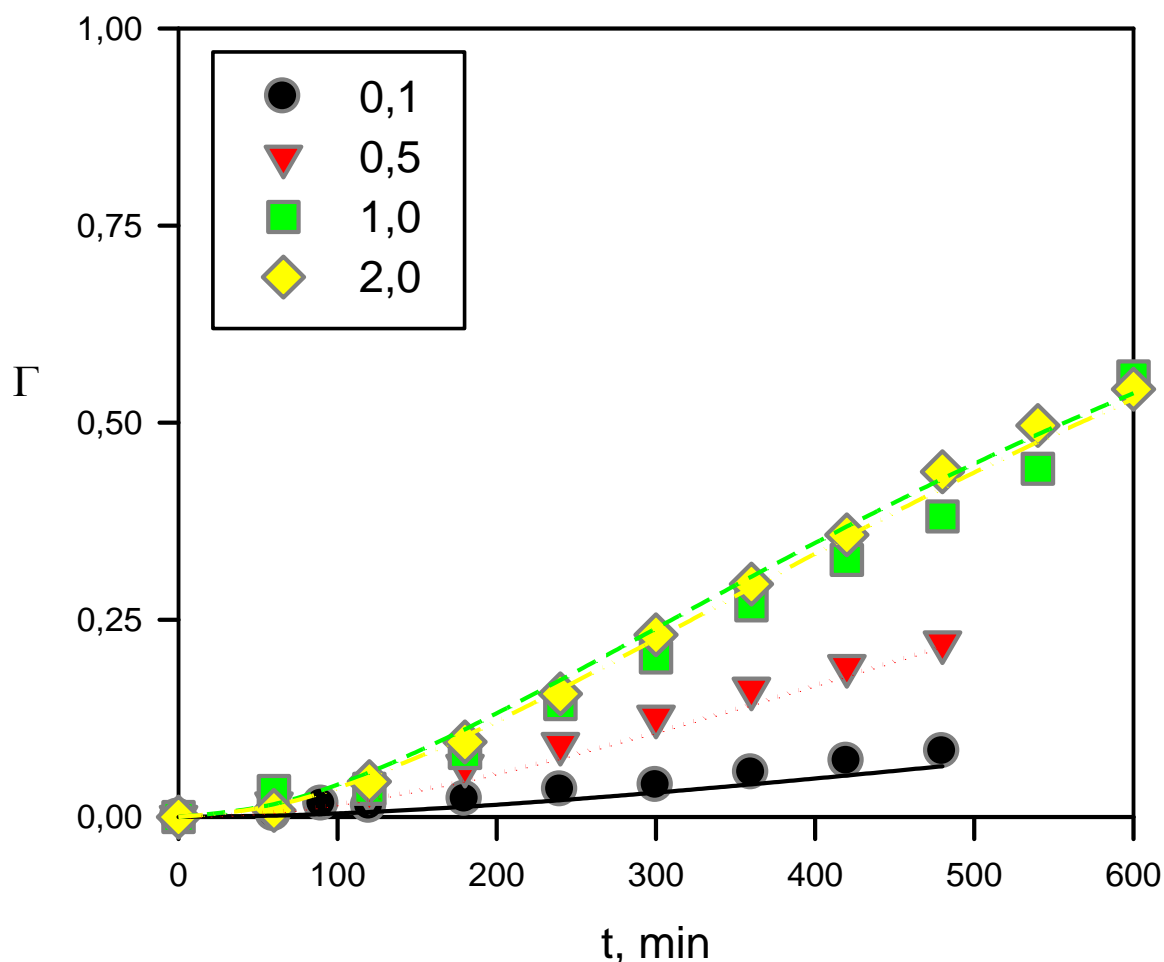


Figura 2-10. Evolución de la concentración reducida de neodimio con el tiempo en la disolución receptora, cuando se varía la concentración (mol.dm^{-3}) de ácido nítrico en dicha fase.

Esta diferencia de comportamiento de la concentración de neodimio en cada una de las fases provoca una acumulación de metal en la membrana al disminuir el gradiente de concentración de protones entre las dos fases acuosas, tal y como se aprecia en la Figura 2-11. En cualquier caso se produce el paso de metal de una fase a otra, variando por tanto el flujo total del mismo.

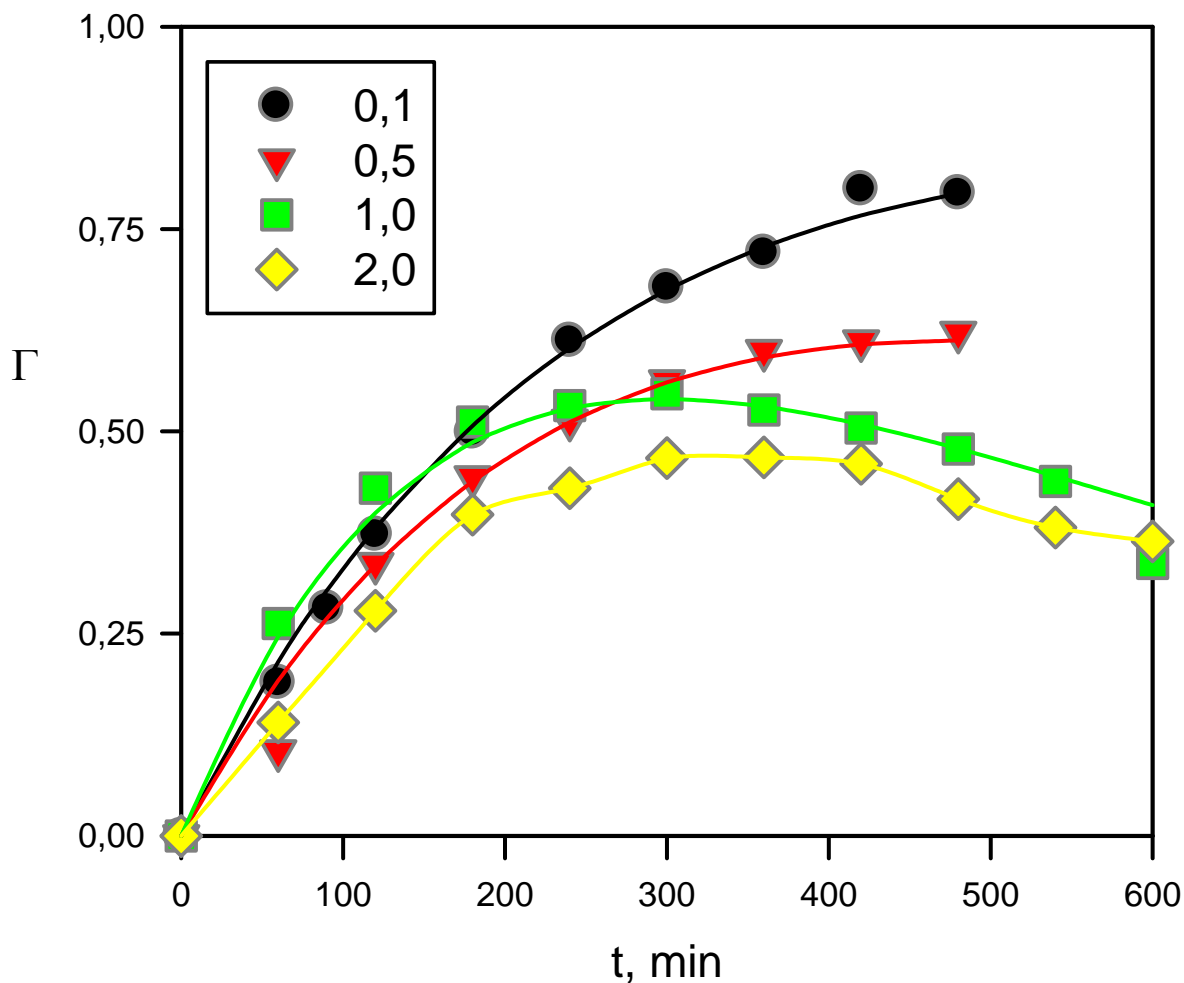


Figura 2-11. Variación de la concentración reducida de neodimio en la fase membrana con el tiempo, al variar la concentración de ácido nítrico en la fase receptora.

De los presentes resultados se infiere que la velocidad de descomposición del complejo formado entre el metal y el D2EHPA en la interfase receptora es ligeramente inferior que la de formación del mismo en la interfase de carga, aumentando ésta al aumentar la concentración de ácido nítrico. La velocidad inversa de la reacción en la interfase receptora es muy baja como se puede observar en la Tabla 2-1, lo que indicaría que la reacción se encuentra totalmente desplazada hacia la descomposición del complejo. Se tomó por tanto, y en vista de los resultados, la concentración de ácido nítrico de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ como la más adecuada. En todos los casos, los valores bajos de U obtenidos indican que se consigue un buen ajuste con el modelo propuesto, siendo

el modelo 1122 en que se supone una reacción reversible en las dos interfases, el modelo a escoger ya que los valores de ajuste son los mejores.

Tabla 2-1. Constantes de velocidad (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de los modelos de transporte a través de membranas líquidas de volumen bien agitadas para diferentes concentraciones de ácido en la fase receptora. La concentración inicial de neodimio en la fase de carga es de $120 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

		Concentración HNO_3 , $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
modelo		0,1	0,5	1	2
12	$k_{F+} \cdot 10^2$	3,117	2,800	3,883	2,867
	$k_{R+} \cdot 10^2$	0,208	0,845	1,717	2,000
	$U \cdot 10^2$	2,969	7,658	10,733	4,791
112	$k_{F+} \cdot 10^2$	3,117	2,800	4,433	2,867
	$k_{F-} \cdot 10^2$	2,8E-18	2,3E-18	0,685	7,35E-16
	$k_{R+} \cdot 10^2$	0,208	0,845	1,588	2,000
	$U \cdot 10^2$	2,969	7,658	6,234	4,791
1122	$k_{F+} \cdot 10^2$	3,233	2,850	4,433	2,867
	$k_{F-} \cdot 10^2$	1,78E-16	2,05E-18	0,682	1,24E-20
	$k_{R+} \cdot 10^2$	10,283	1,093	1,590	2,100
	$k_{R-} \cdot 10^2$	143,333	1,308	4,63E-19	2,62E-17
	$U \cdot 10^2$	2,378	7,422	6,234	4,791

2.5.3.2. Influencia de la acidez de la disolución cargada.

El estudio de la influencia del pH inicial de la disolución de carga se realizó al igual que en el punto anterior con una concentración de D2EHPA de $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en n-alcános. En todos los experimentos realizados se mantuvo constante la concentración de ácido nítrico en $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en la disolución receptora. La concentración inicial de metal se mantuvo alrededor de $120 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, variándose el pH inicial en la disolución de carga entre 1,38 y 3,5.

Debido al equilibrio de extracción de los lantánidos con D2EHPA, cualquiera que sea éste, en todos los casos se trata de un extractante ácido que comporta el intercambio de protones, con lo cual la concentración de los mismos en la fase de carga tiene una gran importancia en el coeficiente de distribución (D). Sin embargo cuando se observan las curvas del logaritmo del coeficiente de distribución frente al pH, el intervalo en el cual D es constante respecto al mismo, aumenta al aumentar la concentración de extractante.⁵¹

En los experimentos realizados, con la celda de vidrio, se ha observado que el pH inicial de la disolución de carga, no tiene influencia en el comportamiento de la evolución de

la concentración de metal en la fase de carga con el tiempo, dentro del intervalo estudiado, como se aprecia en la Figura 2-12, donde se observan gráficas superpuestas a diferentes pH iniciales (entre 1,38 y 3,5) con valores de concentración reducida, Γ , que decrecen conforme transcurre la experiencia realizada para cada pH.

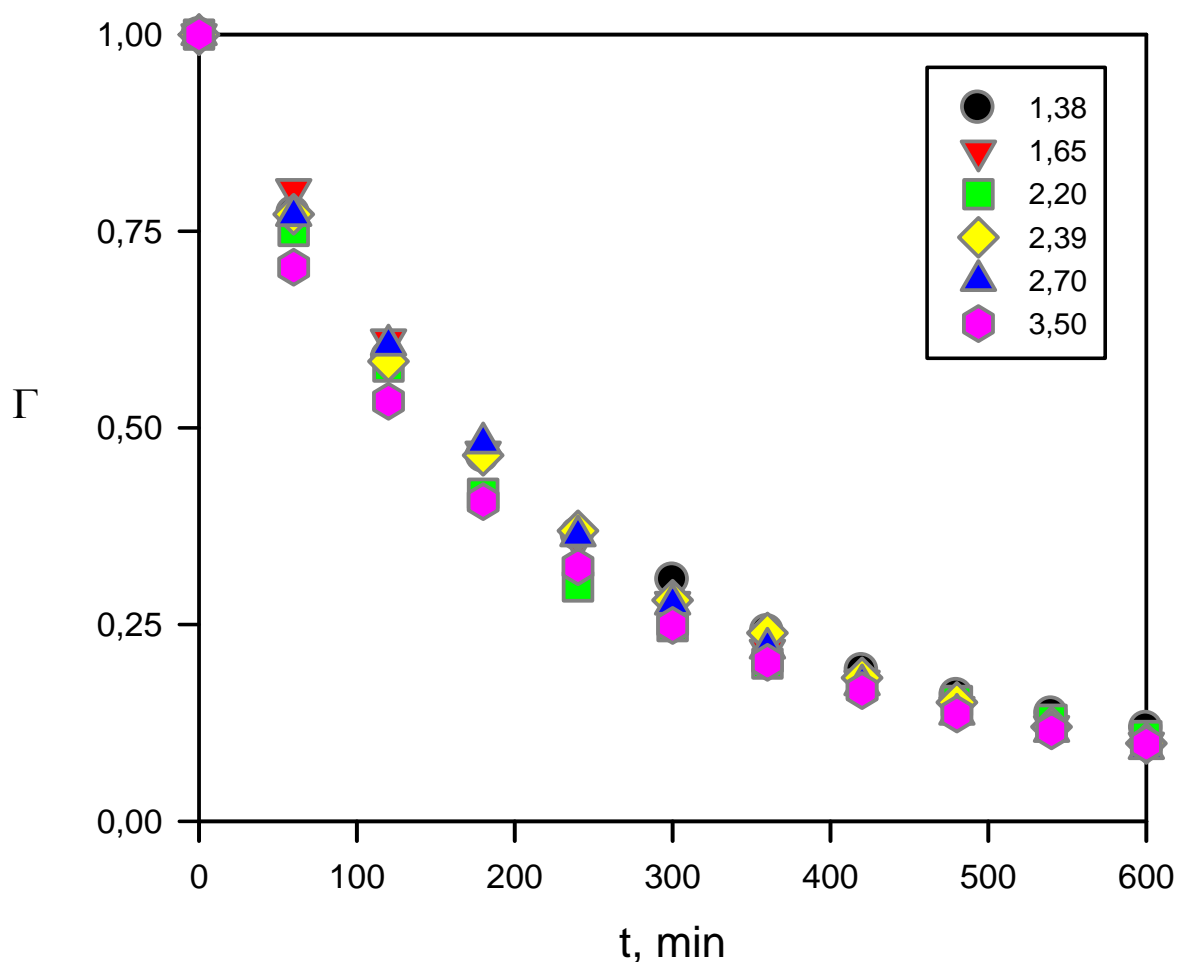


Figura 2-12. Evolución de la concentración reducida de neodimio en la fase de carga con el tiempo, cuando se varía el pH inicial en ésta.

Este comportamiento de la concentración reducida de la fase de carga, indica que posiblemente se forme siempre el mismo tipo de complejo y que este evolucione de igual forma. Debido a que se obtiene un comportamiento tan parecido entre ellos es normal que no se observe ninguna diferencia en la evolución de la concentración en la fase receptora con el tiempo cuando se varía el pH inicial en la fase de carga, tal como se aprecia en la Figura 2-13. No tiene ninguna influencia de tipo cinético el pH inicial en el proceso global de paso del metal de una fase a la otra. El resultado obtenido es inicialmente un poco sorprendente por los datos que se tienen de trabajos anteriores

de equilibrio, y gracias a los cuales se esperaba una velocidad de entrada de metal cada vez mayor al aumentar el pH.

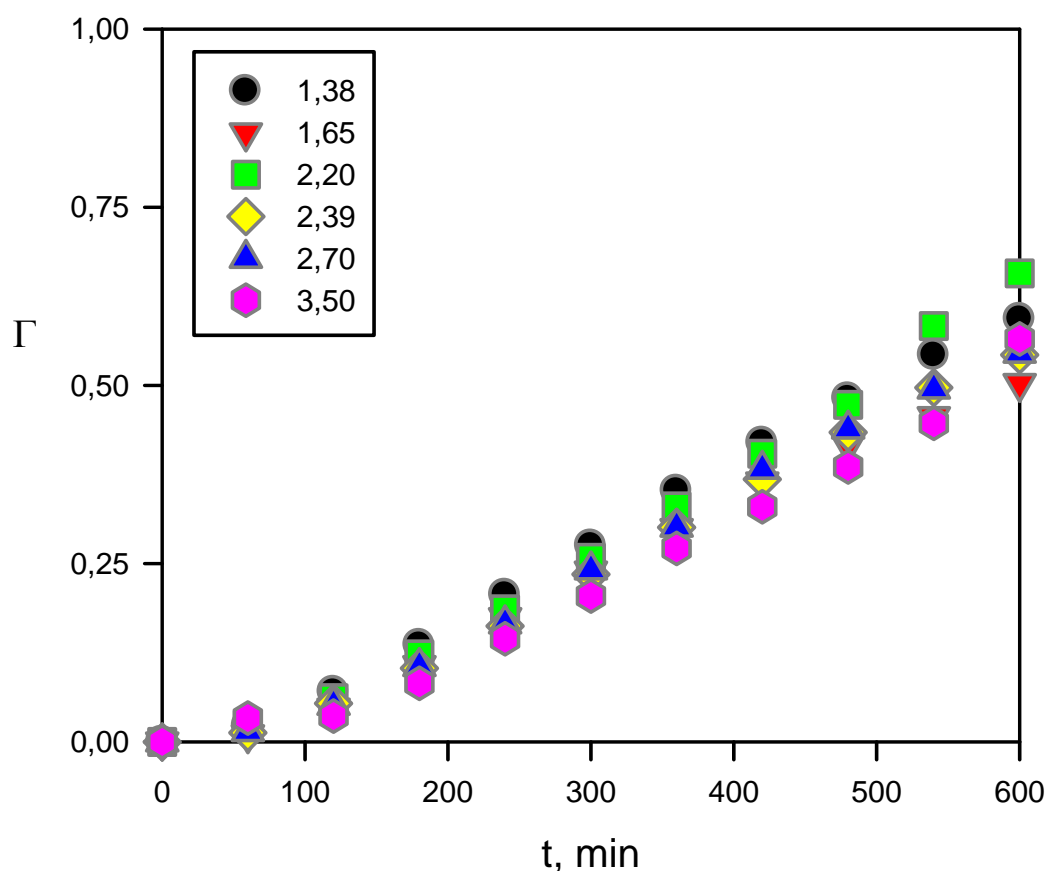


Figura 2-13. Evolución de la concentración reducida de neodimio con el tiempo en la fase receptora, cuando se varía el pH inicial en la fase de carga.

Estos resultados podrían indicar que cuando la relación entre extractante y metal no es muy alta, el pH de la disolución de carga es un factor poco importante en el proceso de transporte, en los intervalos de trabajo estudiados, siempre que el pH sea mayor de 1, porque en caso contrario la fuerza impulsora se vería reducida ya que la diferencia de concentración de metal es un factor menor, que se igualaría rápidamente en las tres fases.

Como la cantidad de protones que se aportan a la disolución de carga con el tiempo es igual en todos los casos, la bajada de pH en la disolución cargada es cada vez menos apreciable, llegando a que prácticamente se mantenga constante a lo largo del experimento, como se muestra en la Figura 2-14. No se aprecia por tanto transporte de protones no asociado al contratransporte de metal, como podría suceder si el

mecanismo secundario de transporte de ácido nítrico llevado a cabo por el extractante se pusiera en marcha entre la disolución receptora y la de carga.

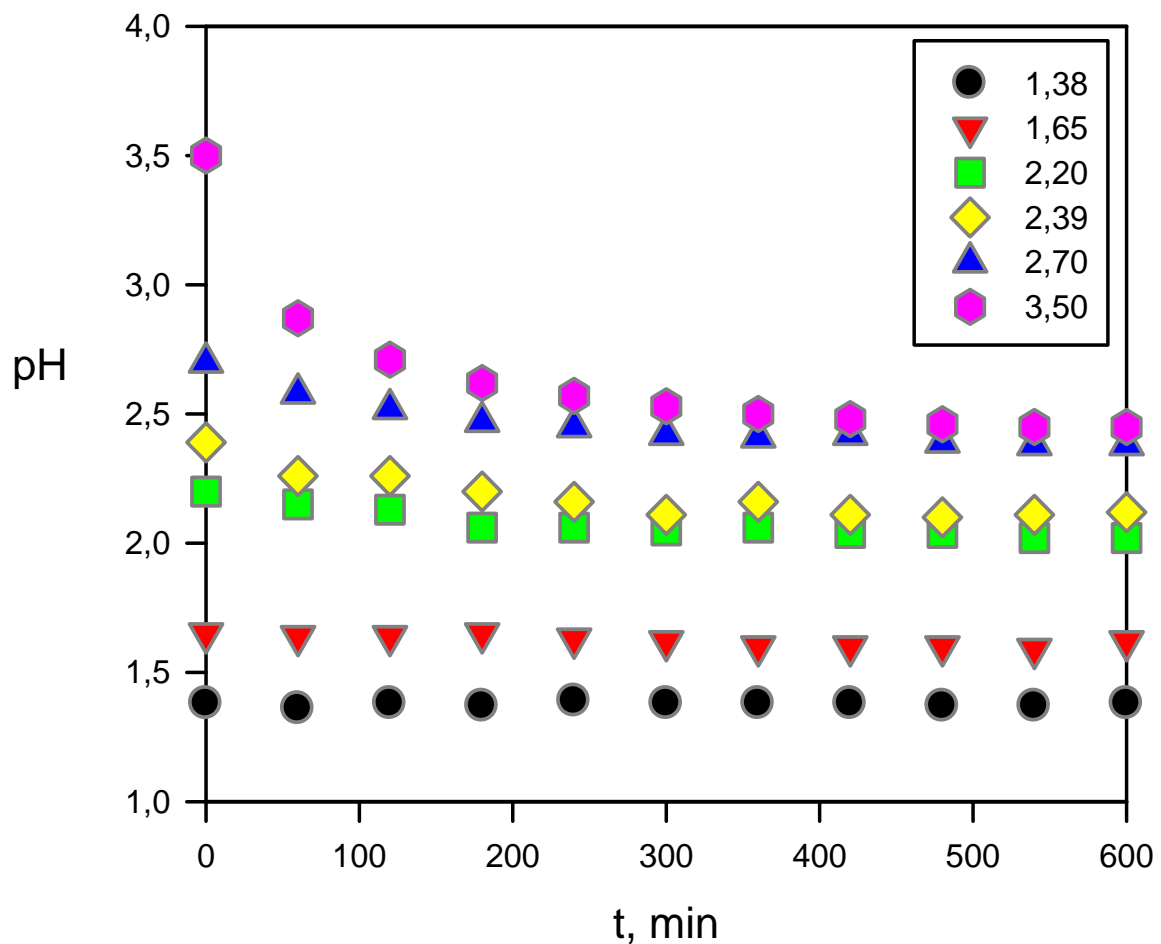


Figura 2-14. Evolución del pH de la disolución de carga con el tiempo, cuando se varía el pH inicial de ésta.

Cuando se analizan matemáticamente los datos anteriores se encuentra que las constantes de velocidad no presentan una tendencia y se distribuyen en una nube de puntos en el intervalo de pH estudiado como se puede apreciar en la Figura 2-15. A partir de un pH inicial de 2,7 se obtiene un precipitado blanco en la fase de carga, de pequeña magnitud, que aparece sobre la primera hora de experiencia y que no aumenta apreciablemente con el tiempo. La naturaleza de este precipitado se analizará más adelante.

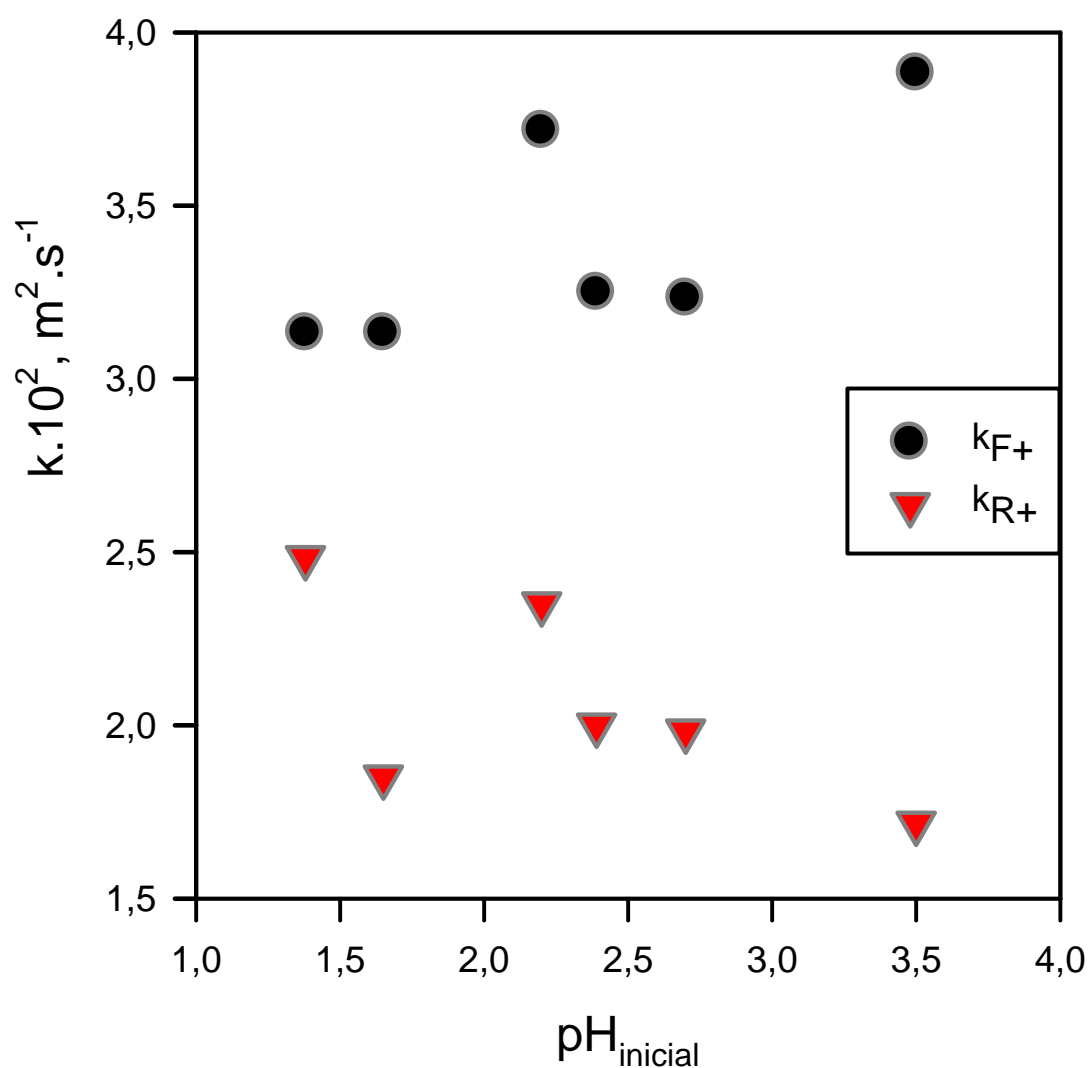


Figura 2-15. Influencia del pH inicial de la disolución de carga en las constantes de velocidad para el modelo 12 (reacciones irreversibles).

Así mismo se ha encontrado que la influencia del pH inicial sobre el flujo total de neodimio es pequeña. Cuando se analiza el comportamiento del flujo inicial de metal en el sistema estudiado, se puede observar que prácticamente se mantiene constante en el intervalo de trabajo, produciéndose una ligera tendencia a aumentar con el pH, como se muestra en la Figura 2-16.

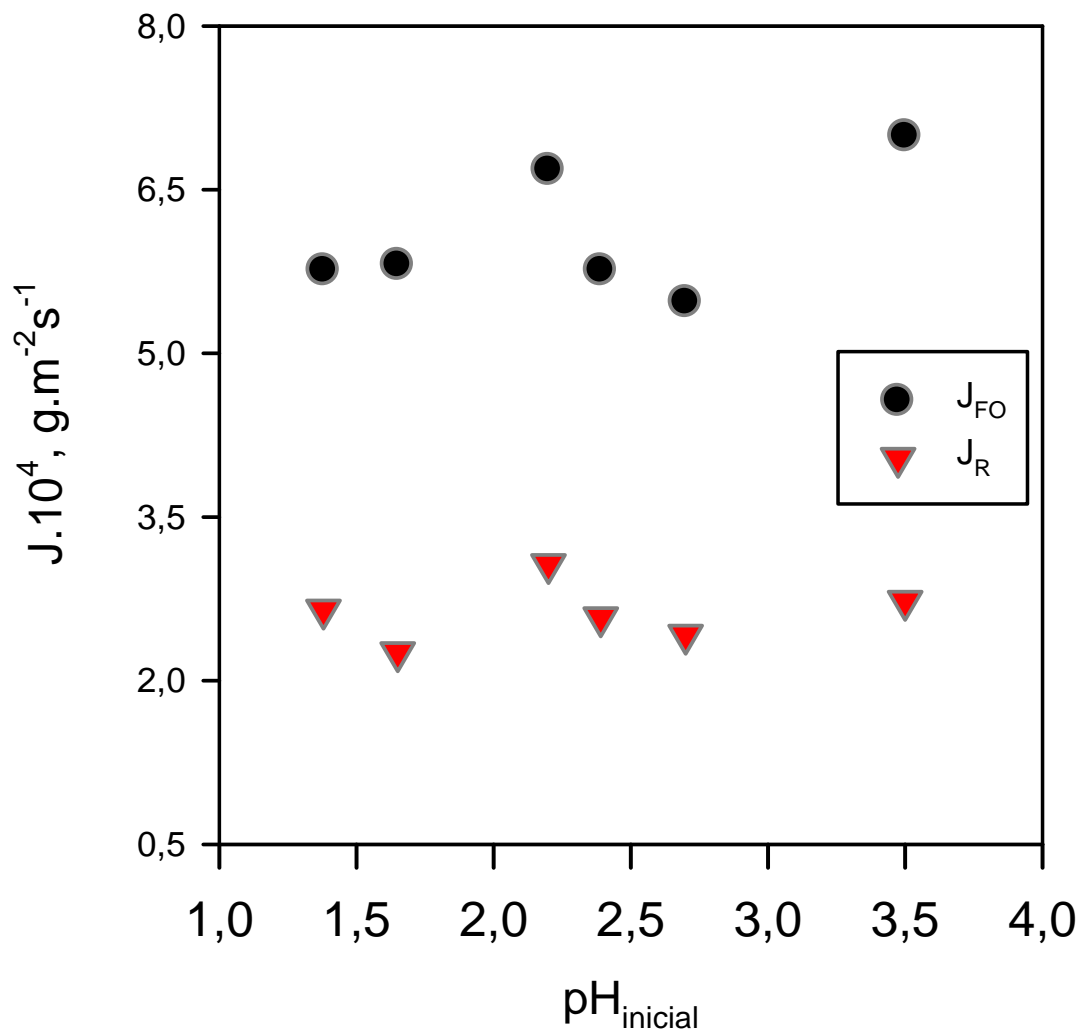


Figura 2-16. Influencia del pH inicial de la disolución de carga sobre el flujo total e inicial de neodimio.

El sistema se ajusta bastante bien al modelo descrito tanto cuando se suponen reacciones reversibles como cuando se suponen irreversibles si consideramos las constantes de velocidad inversas menores que las directas. En el análisis de las constantes, si una de ellas es muy pequeña distorsiona el sistema y es mejor considerarla como cero. Todas las constantes se recogen en la Tabla 2-2, donde se muestran los valores obtenidos para los distintos modelos supuestos al variar el pH inicial de la disolución de carga.

Tabla 2-2. Constantes de velocidad (en $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de los modelos de transporte a través de membranas líquidas de volumen bien agitados para diferentes pH iniciales de la disolución de carga. La concentración inicial de metal en la fase de carga es de $120 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

		pH inicial fase de carga					
Modelo		1,38	1,65	2,20	2,39	2,70	3,50
12	$k_{F+}\cdot 10^2$	3,133	3,133	3,717	3,250	3,233	3,883
	$k_{R+}\cdot 10^2$	2,483	1,850	2,350	2,000	1,983	1,717
	$U \cdot 10^2$	1,512	1,077	14,426	1,423	0,567	10,733
112	$k_{F+}\cdot 10^2$	3,417	3,150	4,667	3,500	3,300	4,433
	$k_{F-}\cdot 10^2$	0,447	0,041	1,346	0,357	0,115	0,685
	$k_{R+}\cdot 10^2$	2,400	1,833	1,983	1,933	1,967	1,588
	$U \cdot 10^2$	0,207	1,062	19,989	0,403	0,463	6,234
1122	$k_{F+}\cdot 10^2$	3,383	3,217	4,150	3,500	3,300	4,433
	$k_{F-}\cdot 10^2$	0,377	0,086	0,625	0,357	0,113	0,682
	$k_{R+}\cdot 10^2$	2,433	2,017	2,150	1,933	1,967	1,590
	$k_{R-}\cdot 10^2$	0,020	0,337	3,5E-27	1,2E-16	5,8E-31	4,6E-19
	$U \cdot 10^2$	0,270	0,771	13,709	0,403	0,463	6,234

2.5.3.3. Disolución de carga tamponada.

Para comprobar la influencia de la presencia de una sustancia que actúa como tampón en la disolución de carga, se realizó un experimento donde la matriz era formiato sódico/ácido fórmico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, a fin de mantener el pH constante a 3, y con una concentración de ácido nítrico en la disolución receptora de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, que son las condiciones que se utilizaran en los experimentos con un módulo de extracción de fibra hueca más adelante en la presente memoria. Se escogió esta concentración de ácido nítrico con el objeto de evitar una gran diferencia de fuerza iónica que pudiera provocar una inestabilidad de la membrana líquida soportada y estudiar solo el efecto de la presencia de formiato en la disolución cargada.

Los ácidos orgánicos forman complejos con los metales trivalentes permitiendo la completa disolución de sus sales en agua, lo que podría influir en el intercambio con el extractante. La influencia del tampón parece que es pequeña, pues el sistema se comporta igual en ausencia o presencia del mismo, no habiéndose observado diferencias significativas, a pesar de haberse descrito en el caso del europio el retardo en el transporte cuando existe en la fase de carga un ácido orgánico como el ácido acético.⁵² En la Figura 2-17 se muestra la variación de la concentración con el tiempo en las tres fases, donde en un caso se utiliza una matriz de NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 3 y en el otro una de formiato sódico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Por lo tanto, se puede deducir que la

constante de formación del complejo del metal con el anión formiato es muy pequeña en comparación con la formación del complejo entre el metal y el D2EHPA.

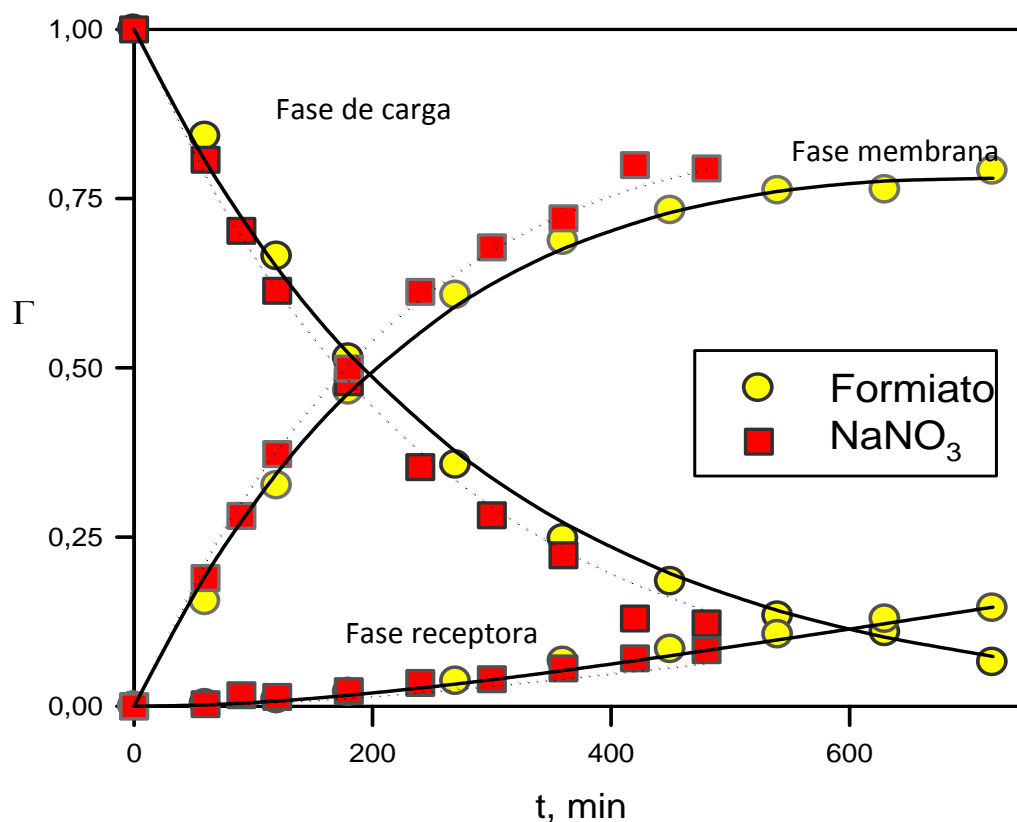


Figura 2-17. Evolución de la concentración reducida de neodimio con el tiempo en las tres fases, cuando se utiliza disolución tampón en la fase de carga.

2.5.3.4. Concentración inicial de metal en la fase de carga.

Otro de los parámetros estudiados fue la influencia de la concentración inicial de metal en la fase cargada en el sistema de membrana líquida de volumen, es decir, la importancia de la relación metal/extractante. No se utilizaron concentraciones muy bajas pues en esos casos sería difícil seguir la evolución de la concentración de metal con el tiempo, debido a las limitaciones del sistema de análisis empleado. La concentración de D2EHPA se mantuvo constante e igual a $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. La concentración de ácido nítrico fue de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en la fase receptora en todos los experimentos, tomándose un pH inicial en la fase de carga de 2,2, pues ya se había visto anteriormente que el pH inicial de la disolución cargada no tenía influencia en el transporte, para valores del mismo entre 1,38 y 3,5.

Cuando se sigue la evolución de la concentración de metal en la fase de carga no se observan grandes diferencias como se aprecia en la Figura 2-18, siendo ligeramente más rápida la velocidad de desaparición del neodimio en la fase de carga al aumentar éste su concentración.

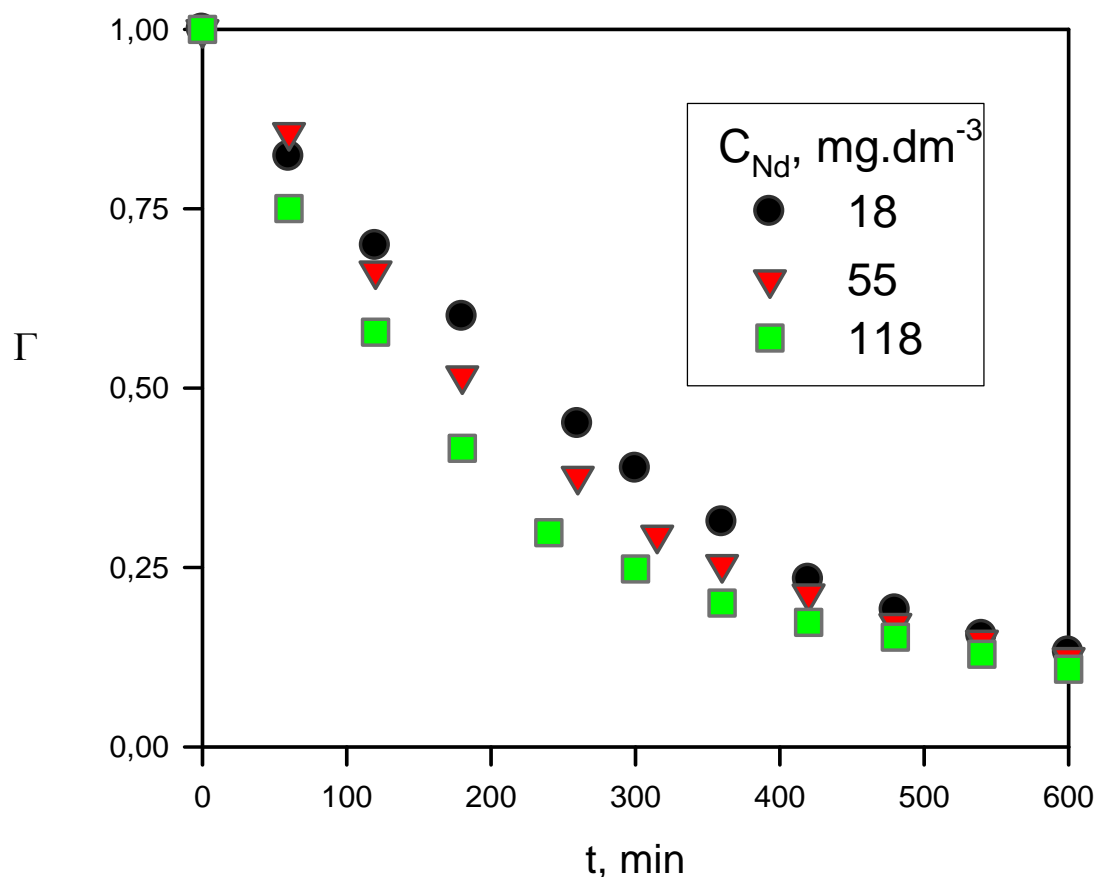


Figura 2-18. Evolución de la concentración reducida de neodimio en la fase de carga con el tiempo, cuando se varía la concentración de éste en la disolución inicial, $\text{pH}_{\text{F}_0} = 2,2$.

Por el contrario, cuando se sigue la concentración del metal en el otro lado de la disolución orgánica, no se observa esta evolución en la aparición de metal en la fase de reextracción.

En todos los casos se sigue la misma pauta de comportamiento, según se observa en la Figura 2-19. La velocidad de aparición de metal es independiente de la concentración del mismo en la fase de carga en el intervalo de concentraciones estudiado.

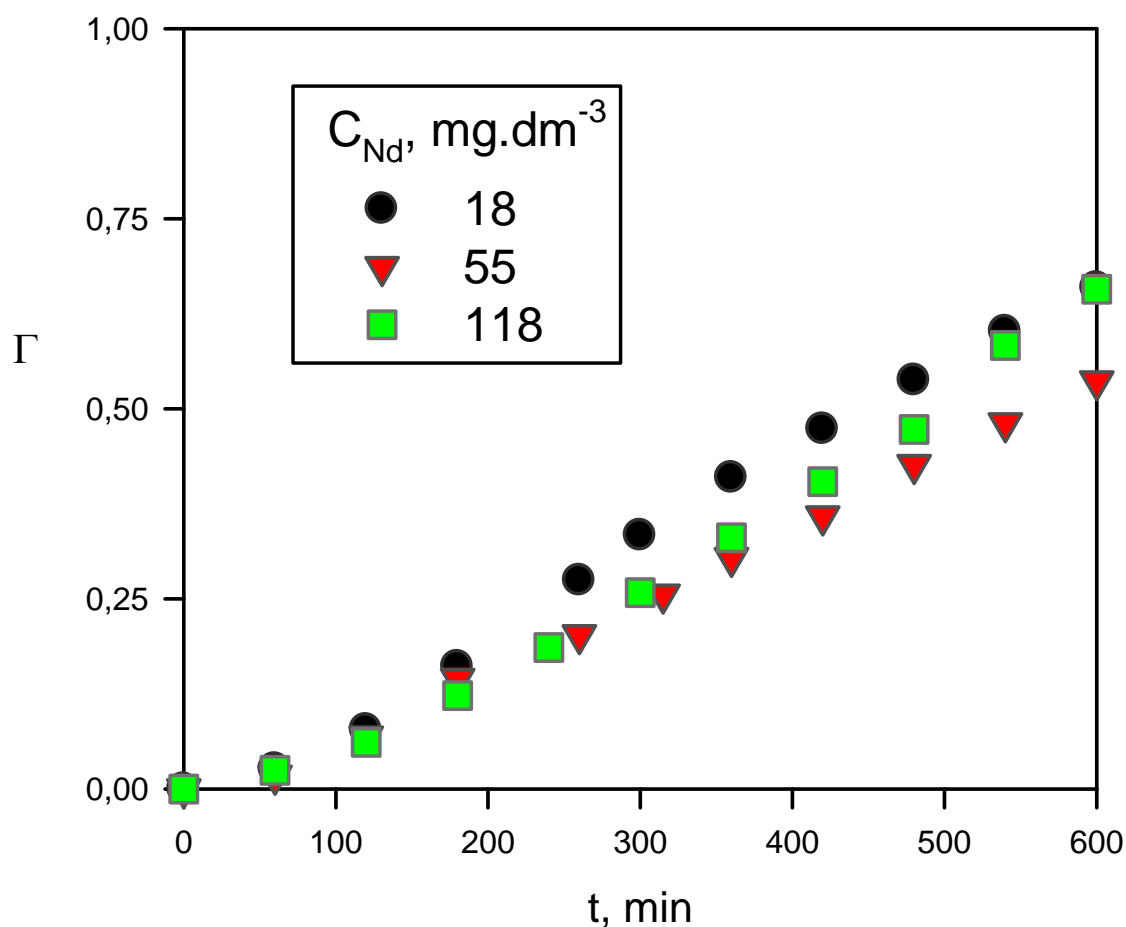


Figura 2-19. Evolución de la concentración reducida de neodimio con el tiempo en la fase receptora, cuando se varía la concentración inicial de metal en la fase de carga, $\text{pH}_{F_0}=2,2$.

Cuando se realiza el balance de masas para calcular la concentración de metal en la fase membrana, se observa que no sigue la misma evolución que en las otras fases, si no que la concentración es mayor al aumentar la concentración inicial de neodimio en la fase de carga, como se aprecia en la Figura 2-20. Esto se podría atribuir a que se alcanza una situación de cierta saturación y al aumentar la concentración de metal, éste se acumula en la membrana, amortiguando la pequeña diferencia que se observó en la desaparición del metal de la fase de carga. La capacidad de acumulación de metal por parte de la membrana es muy superior a la cantidad de metal presente en el sistema.

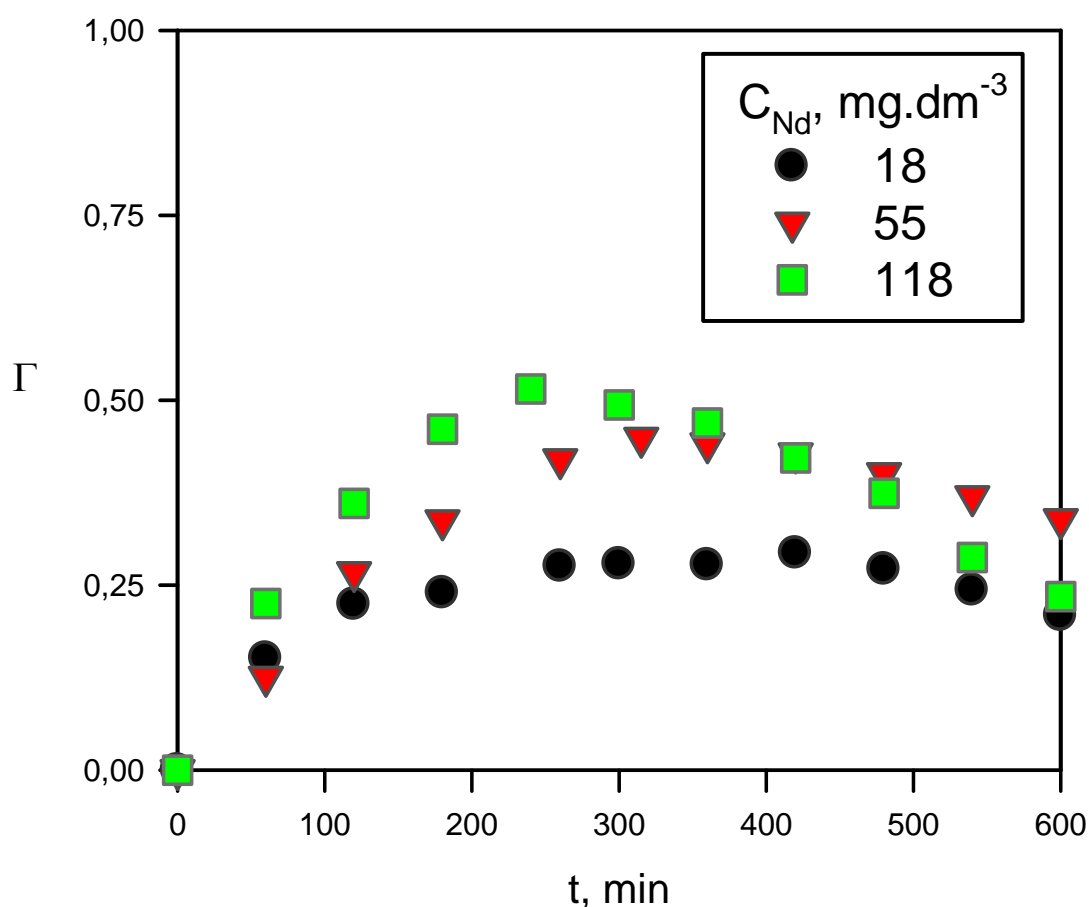


Figura 2-20. Evolución de la concentración reducida de neodimio con el tiempo en la fase membrana cuando se varía la concentración inicial de éste en la fase de carga, $\text{pH}_{F_0}=2,2$.

En la Tabla 2-3 se recogen las constantes de velocidad para cada una de las concentraciones estudiadas en cada uno de los modelos y, así mismo, se recogen los valores del flujo total e inicial. No hay una diferencia importante de las constantes al aumentar la concentración de metal. En la tabla se observa cómo al aumentar la concentración de metal en la fase de carga aumentan los flujos de metal, siendo más importante el aumento del flujo inicial. Esto indica que hay una entrada masiva del mismo y por lo tanto se tienen dos fuerzas impulsoras inicialmente, por una parte el pH y por otra la cantidad de metal, pues en ese momento la fase membrana se encuentra vacía del mismo. Esta fuerza impulsora debida a la concentración de metal solo aparece al inicio de la evolución del sistema amortiguándose el efecto conforme desaparece el metal de la fase de carga. Este hecho confirma la importancia de la difusión de las especies en el transporte de neodimio.

Tabla 2-3. Constantes de velocidad (en $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de los modelos de transporte a través de membranas líquidas de volumen, para diferentes concentraciones iniciales de neodimio en la fase de carga y flujo total e inicial de metal ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

		Concentración Nd, $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$		
modelo		18,38	55,53	118,14
12	$k_{F+}\cdot 10^2$	2,37	2,78	3,72
	$k_{R+}\cdot 10^2$	3,45	2,15	2,35
	$U\cdot 10^2$	5,37	5,96	14,43
112	$k_{F+}\cdot 10^2$	2,37	2,69	4,67
	$k_{F-}\cdot 10^2$	9,93E-20	2,55E-18	1,35
	$k_{R+}\cdot 10^2$	3,78	2,13	1,98
	$U\cdot 10^2$	5,37	5,41	19,99
1122	$k_{F+}\cdot 10^2$	2,45	2,70	4,15
	$k_{F-}\cdot 10^2$	1,52E-30	4,82E-31	0,63
	$k_{R+}\cdot 10^2$	4,82	2,22	2,15
	$k_{R-}\cdot 10^2$	0,85	0,13	3,48E-27
	$U\cdot 10^2$	2,82	5,38	13,71
	$J_{F0}\cdot 10^4$	0,73	2,62	6,68
	$J_{R}\cdot 10^4$	0,47	1,12	3,07

2.5.4. Comparación de la cinética de extracción de lantánidos ligeros y pesados.

Industrialmente se ha utilizado el D2EHPA para la separación intragrupo de lantánidos, basándose en la diferente estabilidad del complejo entre este ligando y los diferentes lantánidos.⁵³ En general, los complejos son más estables para el caso de los lantánidos pesados que para los ligeros y esta diferencia se ha explotado utilizando una diferente concentración de ácido nítrico en la disolución de reextracción.

Se escogió como representante de los lantánidos ligeros al neodimio, anteriormente estudiado, y como representante del grupo de los pesados al holmio. Utilizando los mismos parámetros ya estudiados para el caso del neodimio, se compara el comportamiento de ambos con el D2EHPA, para ver si se podrían separar en continuo y aplicar este sistema químico de extracción para analizar uno en presencia del otro.

Se tomó una concentración de D2EHPA de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y una concentración de ácido nítrico en la fase receptora de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Se utilizó una concentración parecida de cada uno de los metales, pero no se realizó una mezcla de ambos metales, si no que se realizaron todos los experimentos por separado. Se utilizó el sistema FIA empleado anteriormente para el neodimio, para conocer la evolución de la concentración con el

tiempo, pues el holmio tiene un comportamiento analítico muy parecido, aunque se utilizó la recta de calibrado correspondiente a cada metal.

Ambos metales muestran un comportamiento parecido en el proceso de extracción, sin diferencias significativas en la velocidad con la que son extraídos, como se muestra en la Figura 2-21. Se tomó una concentración inicial de $16,83 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ en el caso del holmio y de $18,38 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ en el caso del neodimio, con un pH inicial de 2.

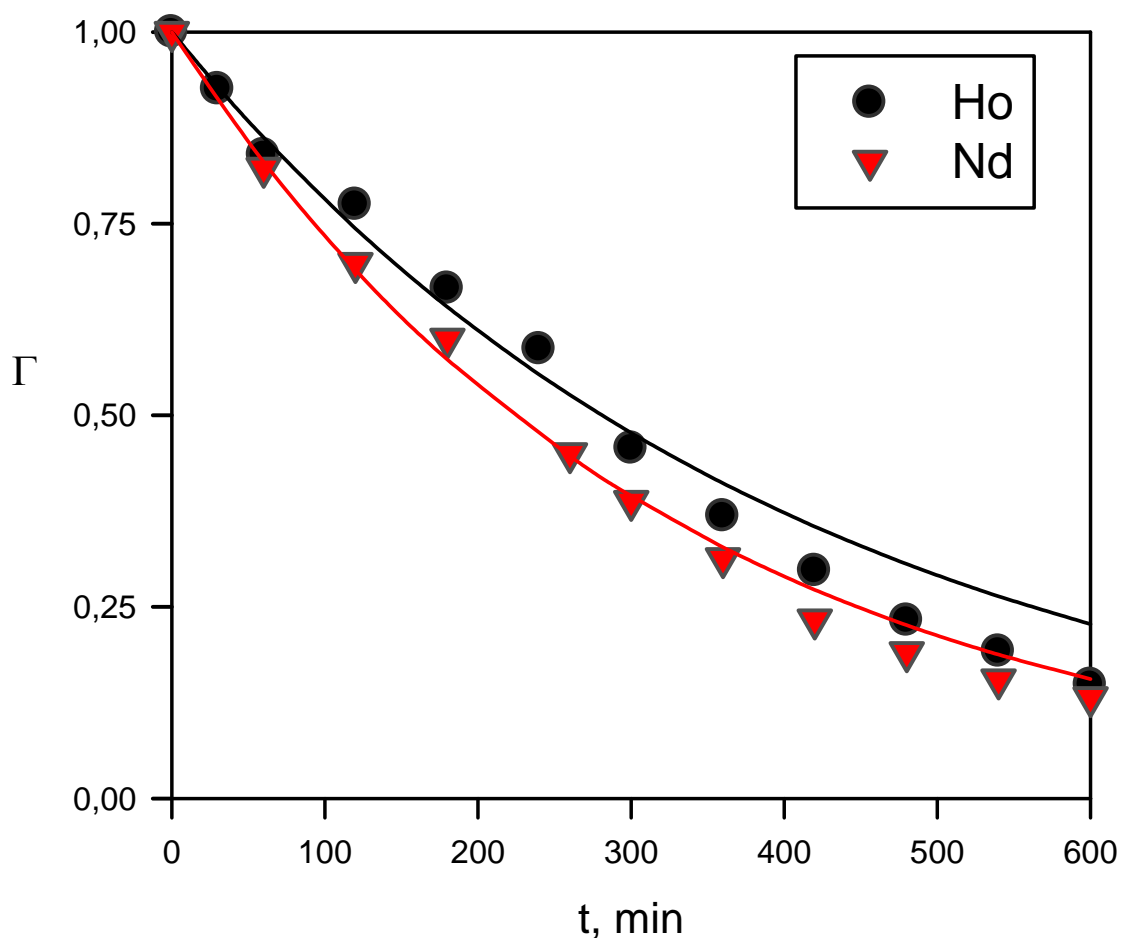


Figura 2-21. Variación de la concentración reducida de holmio y neodimio en la fase de carga con el tiempo, $\text{pH}_{F_0}=2$.

Sin embargo cuando se observa la evolución de la concentración de metal en la fase receptora, la velocidad de aparición de metal es muy diferente, siendo el aumento de concentración más rápido en el caso del neodimio, tal como se muestra en la Figura 2-22, aunque finalmente en ambos casos se produce el proceso total de reextracción. Este hecho es el que se ha explotado industrialmente⁵⁴ para la separación de

lantánidos mediante procesos de extracción líquido-líquido en varias etapas consecutivas.

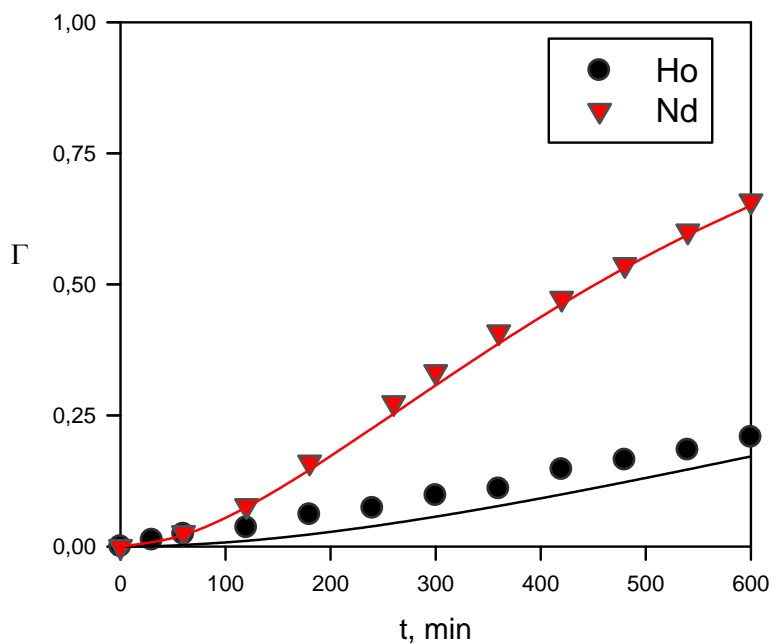


Figura 2-22. Evolución de la concentración reducida de holmio y neodimio en la fase receptora, $\text{pH}_{F_0}=2$.

Esta diferencia de velocidad de reacción entre las dos interfaces, provoca que se acumule más holmio en la disolución orgánica que neodimio, alcanzando niveles relativamente altos, tal como se observa en la Figura 2-23.

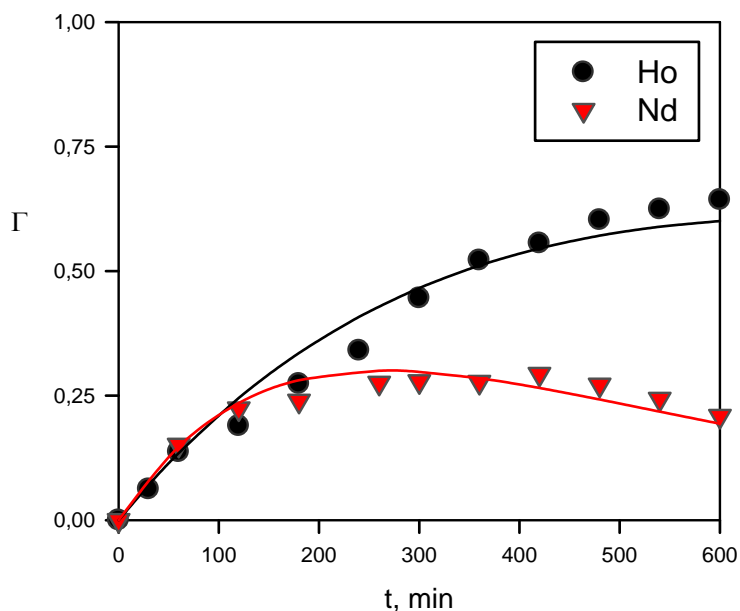


Figura 2-23. Evolución de la concentración reducida con el tiempo de holmio y neodimio en la fase membrana, $\text{pH}_{F_0}=2$.

El comportamiento observado, se refleja en las constantes de velocidad tanto directa como inversa. El neodimio muestra unas constantes más pequeñas que el holmio en su reacción con el D2EHPA. Las constantes directas son del mismo orden; sin embargo la diferencia se aprecia en el caso de la reacción que tiene lugar en la interfase con la membrana en la disolución receptora.

Los flujos iniciales son parecidos, encontrándose las diferencias de velocidad en el flujo total, que es menor en el caso del holmio. En la Tabla 2-4 se recogen las constantes de velocidad y los flujos de cada uno de ellos.

Tabla 2-4. Constantes de velocidad (en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) de los modelos de transporte a través de membranas de volumen y flujo inicial y total (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). La concentración inicial de holmio y neodimio fue de 16,83 y 18,38 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, respectivamente, $\text{pH}_{\text{F}_0}=2$.

		Metal	
modelo		Nd	Ho
12	$k_{\text{F}+}\cdot 10^2$	2,37	1,88
	$k_{\text{R}+}\cdot 10^2$	3,78	0,58
	$U\cdot 10^2$	5,37	16,73
112	$k_{\text{F}+}\cdot 10^2$	2,37	1,88
	$k_{\text{F}-}\cdot 10^2$	9,93E-20	1,61E-19
	$k_{\text{R}+}\cdot 10^2$	3,78	0,58
	$U\cdot 10^2$	5,37	16,73
1122	$k_{\text{F}+}\cdot 10^2$	2,45	2,07
	$k_{\text{F}-}\cdot 10^2$	1,52E-30	5,38E-28
	$k_{\text{R}+}\cdot 10^2$	4,82	30,55
	$k_{\text{R}-}\cdot 10^2$	0,85	118,70
	$U\cdot 10^2$	2,82	6,67
	$J_{\text{F}_0}\cdot 10^4$	0,73	0,57
	$J_{\text{R}}\cdot 10^4$	0,47	0,12

Cuando se aumenta considerablemente la concentración de holmio en la fase de carga se produce un aumento en el flujo inicial debido a la mayor cantidad de masa que se transfiere, aumentando por tanto el flujo total como ocurría en el caso ya estudiado del neodimio.

Se obtiene un flujo total (J_{R}) parecido para ambos a pesar que la diferencia de concentración inicial es muy grande entre ellos, tal y como se recoge en la Tabla 2-5. El pH inicial utilizado fue de 3,5 y la concentración de ácido nítrico en la fase receptora $1,0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Tabla 2-5. Flujo inicial y total de neodimio y holmio, con concentraciones iniciales de 130,04 y 382,28 mg.dm⁻³, respectivamente, pH_{F0}=3,5.

	Metal	
	Nd	Ho
J _{F0} 10 ⁴	6,99	22,59
J _R 10 ⁴	2,73	2,47

Por lo tanto, con estas condiciones, el holmio es extraído tanto como el neodimio, pero la diferencia se encuentra en la liberación posterior del mismo de la fase orgánica.

2.5.5. Precipitado en la interfase de la disolución de carga.

En el transcurso de los experimentos realizados con la membrana de volumen para el transporte de neodimio y holmio se observó la aparición de un precipitado blanco cuando el pH inicial de la disolución de carga era superior a 2,7. Éste se iba formando en la interfase entre la disolución de carga y la disolución orgánica, en muy poca cantidad y siendo muy difícil de aislar.

Se ha mencionado en la literatura⁵⁵ la aparición de una especie de gel en sistemas con membranas líquidas soportadas, especialmente cuando el extractante presenta algún tipo de agregación en el disolvente orgánico, que repercute en la velocidad global del sistema al disminuir la superficie útil de la membrana líquida. Se describe el mismo como una posible especie polimérica entre el metal y el extractante.

En nuestro caso se aprecia un comportamiento diferente para cada uno de los metales estudiados. El neodimio forma menos precipitado que el holmio, que lo hace en mayor cantidad y más rápidamente apenas se ponen en contacto las disoluciones acuosa y orgánica. El precipitado formado pudo ser recuperado una vez finalizada la experiencia y analizado utilizando diferentes técnicas.

Para hacer un estudio comparativo se intentó sintetizar el complejo Nd(DEHPA)₃ tal como se describe en la literatura,²⁸ sin éxito, con lo que se modificó el método* de síntesis a fin de conseguirlo y empleando una segunda disolución de neodimio con un

* El complejo metálico Nd(D2EHPA)₃ fue preparado añadiendo a una disolución de nitrato de neodimio en metanol, una disolución de D2EHPA en metanol. Se lleva a sequedad y se le añade acetona, se filtra y se lava varias veces con acetona y se seca a vacío. Análisis calculado para C₄₈H₁₀₂P₃O₁₂Nd: 52%C; 9,29%H. Encontrado: 51,88%C; 9,66%H. Espectro IR(KBr): Bandas observadas (cm⁻¹): 2947 (ml), 1381 (pl), <v>CH₃; 1468 (l), 885 (l), <v>CH₂; 2870 (l), <v>O-CH₂; 1178(ml), <v>P=O; 1099 (ml), <v>POH; 1064(ml), <v>POC.

pH diferente se obtuvo un segundo complejo intermedio con grupos nitrato,* $\text{Nd}(\text{DEHPA})(\text{NO}_3)_2$. El precipitado recogido en nuestros experimentos muestra bandas en el espectro IR correspondiente a grupos D2EHPA y a nitrato, pero no se obtiene cantidad suficiente del mismo como para poder hacer un análisis elemental.

Una posibilidad es que se trate de un polímero entre el metal y el extractante, situación que se puede interpretar al observar la Figura 2-24, donde se muestra el espectro IR comparado de estos compuestos sintetizados con el precipitado obtenido. Cuando la concentración de neodimio en la fase de carga es superior a $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se produce un precipitado en la fase de carga que se atribuye a $\text{Nd}(\text{D2EHPA})_3$, al observar su espectro IR y su análisis elemental.

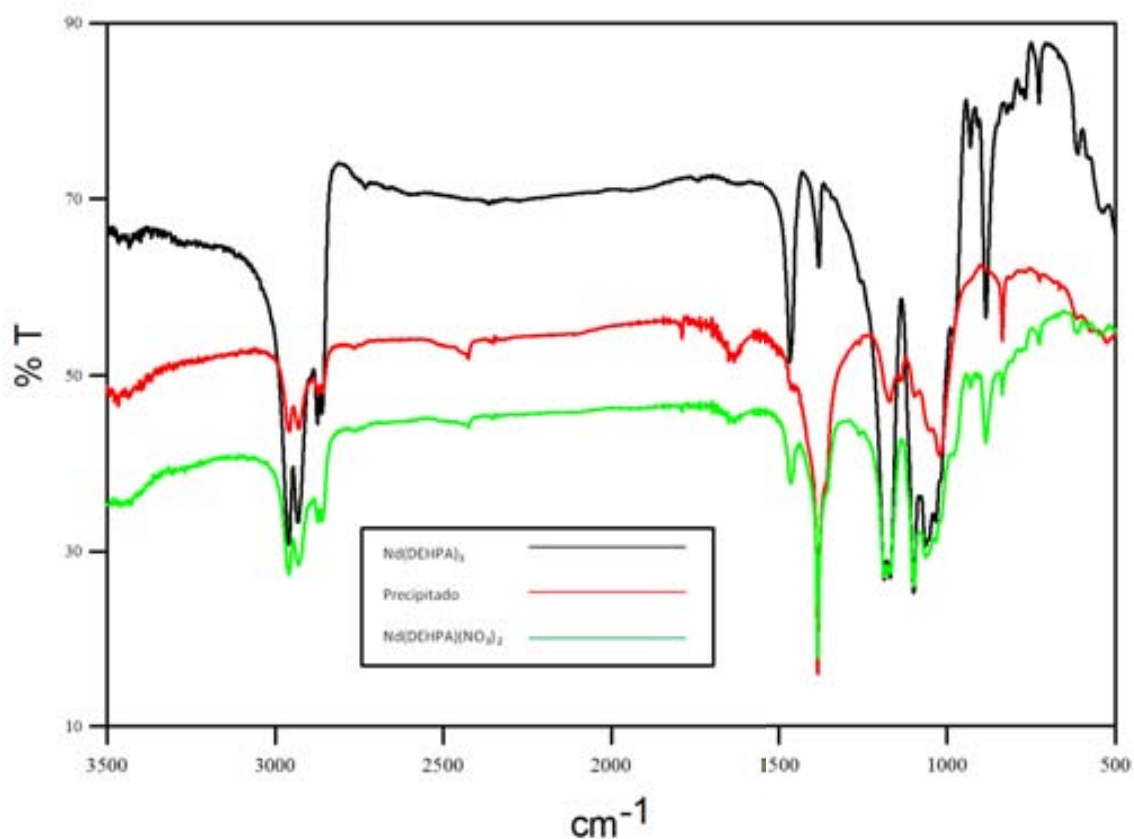


Figura 2-24. Comparación de los espectros IR de dos complejos entre el neodimio y el D2EHPA y el precipitado obtenido en el experimento.

* El complejo $\text{Nd}(\text{DEHPA})(\text{NO}_3)_2$ fue preparado añadiendo a una disolución acuosa de nitrato de neodimio a pH 3, una disolución de D2EHPA en metanol. Se lleva a casi sequedad y se le añade acetona, se filtra y se lava varias veces con acetona y se seca a vacío. Análisis calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_{10}\text{N}_2\text{Nd}$: 32,58%C; 5,82%H; 4,75%N. Encontrado: 37,22%C; 5,84%H; 4,59%N. Espectro IR(KBr): Bandas observadas (cm^{-1}): 2945 (l), $\langle \nu \rangle \text{CH}_3$; 1464 (pl), 885 (pl), $\langle \nu \rangle \text{CH}_2$; 2873 (l), $\langle \nu \rangle \text{O-CH}_2$; 1187(l), $\langle \nu \rangle \text{P=O}$; 1099 (l), $\langle \nu \rangle \text{POH}$; 1064 (l), $\langle \nu \rangle \text{POC}$; 1384 (ml), 836(pl), $\langle \nu \rangle \text{NO}_3$.

En el caso del holmio se obtiene mayor cantidad de precipitado, lo que permite realizar un análisis más exhaustivo del mismo. Mediante microanálisis por espectroscopía de rayos X se deduce que el precipitado es homogéneo y que contiene holmio y fósforo; el análisis elemental concuerda con una formulación $\text{Ho}(\text{D2EHPA})_3$, corroborado por el espectro de IR, tal como se muestra en la Figura 2-25.

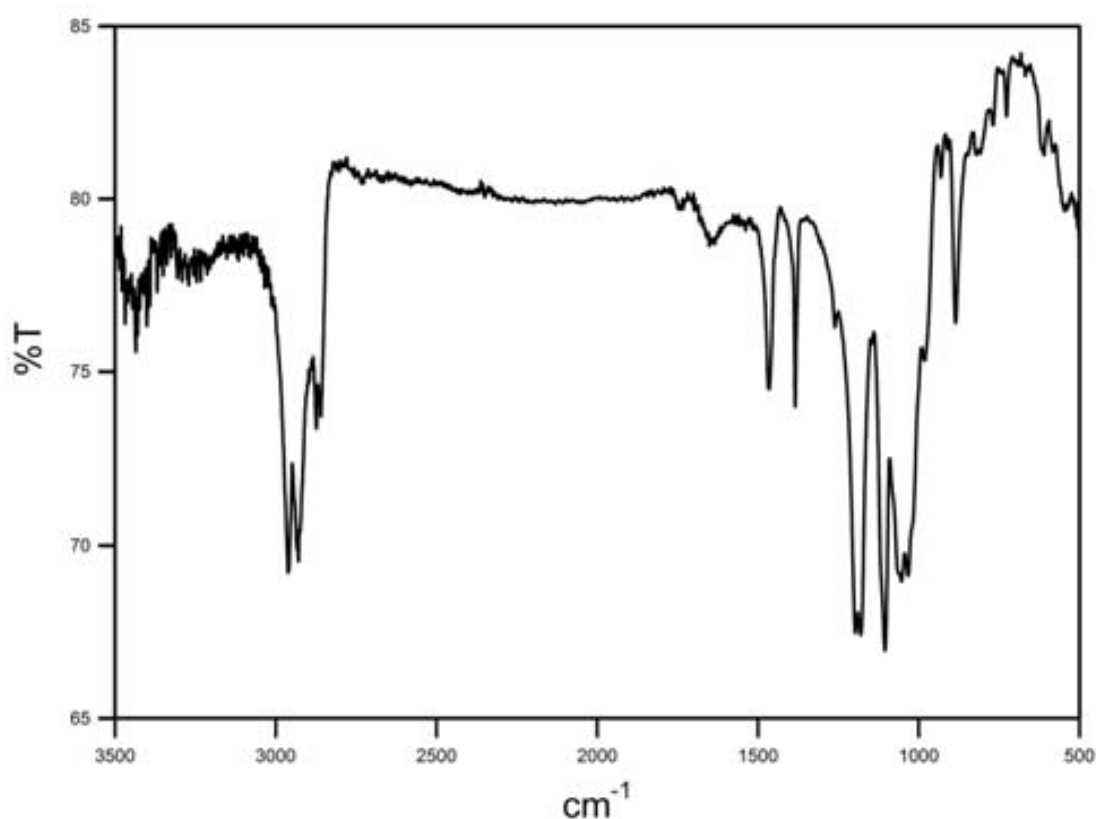


Figura 2-25. Espectro IR del precipitado aparecido en el caso del holmio. Análisis calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{P}_3\text{O}_{12}\text{Ho}$: 51,04%C; 9,12%H. Encontrado: 50,3%C; 9,12%H. Espectro IR(KBr): Bandas observadas (cm^{-1}): 2962 (ml), 1384 (pl), $\langle \nu \rangle \text{CH}_3$; 1465 (pl), 885 (pl), $\langle \nu \rangle \text{CH}_2$; 2870 (l), $\langle \nu \rangle \text{O-CH}_2$; 1180(ml), $\langle \nu \rangle \text{P=O}$; 1105 (ml), $\langle \nu \rangle \text{POH}$; 1070(ml), $\langle \nu \rangle \text{POC}$

Estos resultados pondrían de manifiesto que el mecanismo de la reacción ocurre en la interfase acuosa-orgánica, en el lado de la acuosa, por lo que suponemos que es el extractante el que, a pesar de su baja solubilidad en agua, contacta en la disolución acuosa con el metal.

El D2EHPA es parcialmente soluble en disolución acuosa, dependiendo de la fuerza iónica; así cuando se enfrenta D2EHPA puro al agua, se ha determinado una concentración de éste en agua de $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ mediante electroforesis.⁵⁶ La cantidad de D2EHPA que se solubiliza en agua disminuye al aumentar la concentración

de sales.⁵⁷ En la reacción de extracción del metal por el D2EHPA la concentración de protones juega un papel fundamental, al ser el gradiente de pH el responsable del transporte.

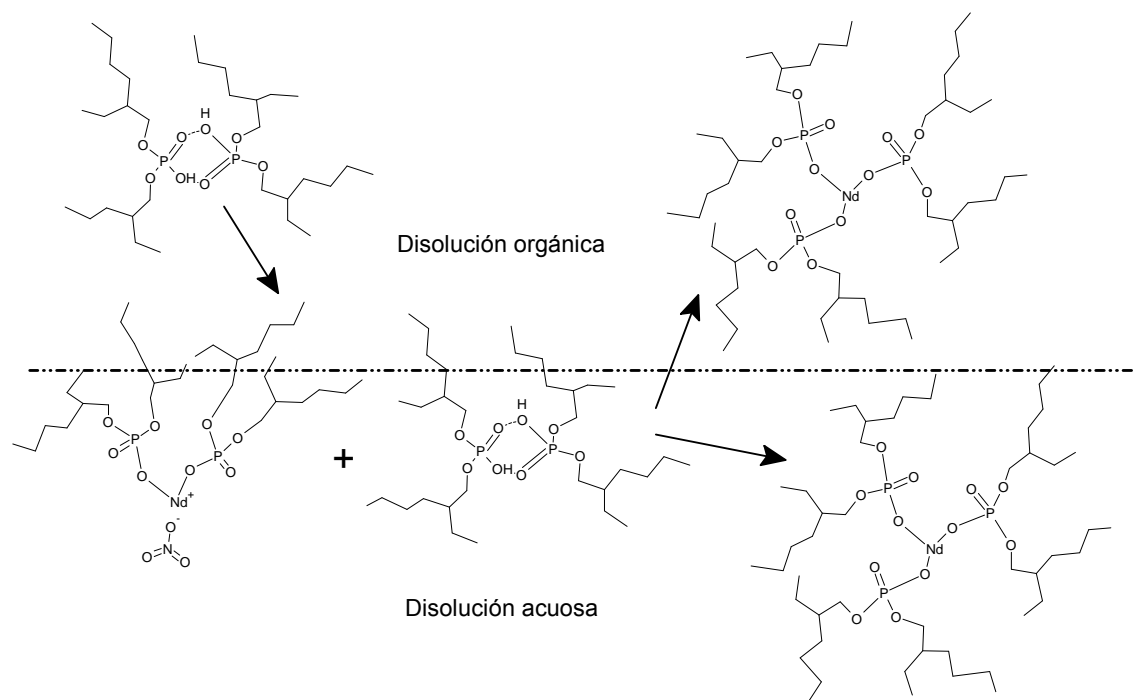


Figura 2-26. Posible mecanismo de formación del precipitado encontrado en los experimentos realizados. Se han eliminado las moléculas de agua coordinadas para clarificar el mecanismo.

Una posible justificación del proceso observado podría ser que la reacción en estas concentraciones de metal y extractante es más rápida que la velocidad de paso a través de la interfase, con lo cual se produce una gran saturación de complejo en ella, lo que formaría una capa intermedia con una alta concentración de complejo entre el metal y el extractante. Esta capa se rompería debido a la agitación y provocaría la aparición del precipitado, pues la disolución acuosa se encuentra en la parte inferior de la interfase entre ambas disoluciones inmiscibles. Se ha comprobado que este precipitado se solubiliza cuando se le añade una disolución de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, lo que indicaría que efectivamente se trata de un complejo entre el metal y el D2EHPA, pues es el proceso que ocurre en la disolución receptora.

2.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Saleh, M.I., Bari, F., Jab, S., et al, “Kinetics of lanthanum(III) extraction from nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene using the single drop technique”, *Hydrometallurgy*, **67** (1-3), 45-52, 2002. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00140-8.
- ² Uribe-Ramirez, A.R., Korchinsky, W.J., “Single drops: a fundamental approach to the calculation of the velocity profiles and mass transfer rates” en Shallcross, D.C., Paimin, R., Prvdic, L.M. editores, “Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. ISEC’96”, **1**, p.111, Universidad de Melbourne, Australia, 1996.
- ³ Hoting, B., Vogelpohl, A., “Prediction of fluid dynamics and mass transfer in solvent extraction columns with structured packings based on single drop experiments”, en Shallcross, D.C., Paimin, R., Prvdic, L.M. editores, “Value adding through solvent extraction, Proc. ISEC’96”, **1**, p.231, Universidad de Melbourne, Australia, 1996.
- ⁴ Pratt, H.R.C., “Interphase mass transfer”, en Lo, T.C., Baird, H.I., Hanson, C. editores, “Handbook of solvent extraction”, p.112, John Wiley & sons, Nueva York, EE.UU., 1983.
- ⁵ Gutiérrez-Gonzalez, J., Mans-Teixidó, C., Costa-López, J., “Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1701-1707, 1988. DOI: 10.1021/ie00081a023.
- ⁶ Andersson, C., Andersson S.O., Liljenzin, J.O., et al., “Solvent extraction studies by the AKUFVE method. III. Experimental technique for equilibrium studies using radioactive tracers”, *Acta Chem. Scand.*, **23** (8), 2781-2796, 1969. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-2781.
- ⁷ Ortiz, I., Wongswan, S., Pérez, S., “A systematic method for the study of the rate-controlling mechanisms in liquid membrane permeation processes. Extraction of zinc by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (9), p.1696-1701, 1988. DOI: 10.1021/ie00081a022.
- ⁸ Lewis, J.B., “The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces: Part I: the determination of individual transfer coefficients for binary systems”, *Chem. Eng. Sci.*, **3** (6), 248-259, 1954. DOI: 10.1016/0009-2509(54)80007-8.
- ⁹ Mori, Y., Takafumi, H., Eiichiro, K., et al, “Extraction Rate of Praseodymium and Neodymium with Phosphonic Acid Mono Ester”, *J. Chem. Eng. Japan*, **23** (5), 616-620, 1990. DOI: 10.1252/jcej.23.616.
- ¹⁰ Chitra, K.R., Gaikwad, A.G., Surender, G.D., et al, “Studies on kinetics of forward and backward extraction of neodymium by using phosphonic acid monoester as an acidic extractant”, *Chem. Eng. J.*, **60** (1-3), 63-73, 1995. DOI: 10.1016/0923-0467(95)02985-0.
- ¹¹ Li, D., Zheng, Z., “Mass transfer study of Er^{3+} in HEH/EHP-HCl with laminar flow cell”, en Shallcross, D.C., Paimin, R., Prvdic, L.M. editores, “Value adding through solvent extraction, Proc. ISEC’96”, **1**, p.237, Universidad de Melbourne, Australia, 1996.

- ¹² Strzelbicki, J. Schlosser, Š., "Influence of surface-active substances on pertraction of cobalt(II) cations through bulk and emulsion liquid membranes", *Hydrometallurgy*, **23** (1), 67-75, 1989. DOI: 10.1016/0304-386X(89)90018-2.
- ¹³ Szpakowska, M., Nagy, O., "Membrane material effect on copper coupled transport through liquid membranes", *J. Membrane Sci.*, **64** (1-2), 129-143, 1991. DOI: 10.1016/0376-7388(91)80084-J.
- ¹⁴ Szpakowska, M., "Kinetics of coupled transport of Cu(II) ions through liquid membranes composed of technical solvents and paraffin mixtures", *J. Membrane Sci.*, **92** (3), 267-273, 1994. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00068-9.
- ¹⁵ Chiarizia, R., Castagnola, A., Danesi, P.R., et al, "Mass transfer rate through solid supported liquid membranes: Influence of carrier dimerization and feed metal concentration on membrane permeability", *J. Membrane Sci.*, **14** (1), 1-11, 1983. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81369-1.
- ¹⁶ Jönsson, J.Å., Lökvist, P. Audunsson, G., et al., "Mass transfer kinetics for analytical enrichment and sample preparation using supported liquid membranes in a flow system with stagnant acceptor liquid", *Anal. Chim. Acta*, **277** (1), 9-24, 1993. DOI: 10.1016/0003-2670(93)85084-W.
- ¹⁷ Fernandez, L.A., Elizalde, M.P., Aparicio, J.L., "Hydrochloric acid transport through a trilaurylamine-supported liquid membrane from aqueous lithium chloride media", *J. Membrane Sci.*, **44** (2-3), 213-232, 1989. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83353-0.
- ¹⁸ Kubota, F., Nakashio, F., Hano, T., et al, "Extraction kinetics of rare earth metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester using a hollow fiber membrane extractor", *Separ. Sci. Technol.*, **30** (5), 777-792, 1995. DOI: 10.1080/01496399508013891.
- ¹⁹ Preston, J.S., du Preez, A.C., "The solvent extraction of cobalt, nickel, zinc, calcium, magnesium, and the rare-earth metals by organophosphorus acids", Report M378, Mintek, Sudáfrica, 1988.
- ²⁰ Preston, J.S., du Preez, A.C., "The solvent extraction of europium(II) by some organophosphorus and carboxylic acids", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9** (2), 237-257, 1991. DOI: 10.1080/07366299108918053.
- ²¹ Kolarik, Z., en Markus, Y., editor, "Solvent Extraction Reviews", **1,1**, Marcel Dekker, Nueva York, EE.UU., 1971.
- ²² Lundqvist, R., Lu, J-F., Svantesson, I., "Hydrophilic complexes of the actinides. II. Comparision of TBP, HTTA and HDEHP liquid-liquid distribution systems", *Acta Chem. Scand.*, A37, 743-753, 1983. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.37a-0743.

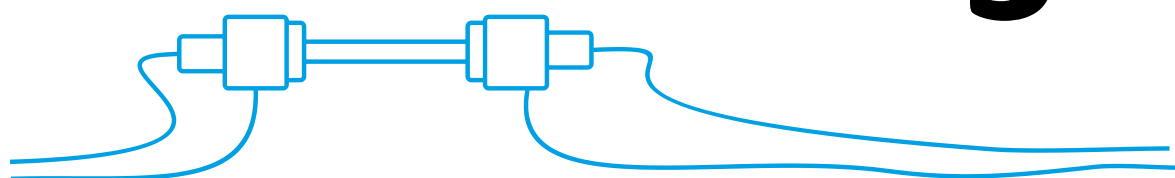
- ²³ Lim, T.M., Levins, D.M., Wiblin, W.A., et al, "*Kinetics studies of solvent extraction of rare earths into DEHPA*", en Shellcross, D.C., Paimin, R., Prvdic, L.M. editores, "Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. ISEC'96", p.445, Universidad de Melbourne, Australia, 1996.
- ²⁴ Moreno, C., "Discriminación de Metales de Alto Valor Añadido Mediante Membranas Líquidas. Caracterización Física y Termodinámica de Sistemas de Bombeo Selectivo de Tierras Raras", *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Barcelona, Cerdanyola del Valles, Barcelona, España, 1994.
- ²⁵ Sato, T., "*Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds*", *Hydrometallurgy*, **22** (1-2), 121-140, 1989. DOI: 10.1016/0304-386X(89)90045-5.
- ²⁶ Aguilar, M., Liem, D.H., "*Studies on the solvent extraction of Europium(III) by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) in toluene*", *Acta Chem. Scand.*, **A 30**, 313, 1976. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.30a-0313.
- ²⁷ Vandegrift, G.F., Horwitz, E.P., "*Interfacial activity of liquid-liquid extraction reagents-I: Dialkyl phosphorous based acids*", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42** (1), 119-125, 1980. DOI: 10.1016/0022-1902(80)80056-X.
- ²⁸ Yoshizuka, K., Sakamoto, Y., Baba, Y., et al, "*Extraction kinetics of holmium (III) and yttrium (III) with D2EHPA in membrane extractor using a hollow fiber*", en Sekine, T., editor, "Solvent Extraction 1990, Proc. Intl. Solvent Extr. Conf. ISEC'90", p. 805, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1992.
- ²⁹ Yoshizuka, K., Sakamoto, Y., Baba, Y., et al, "*Solvent extraction of holmium and yttrium with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid*", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (5), 1372-1378, 1992. DOI: 10.1021/ie00005a018.
- ³⁰ Bhattacharya, S.N., Ganguly, K.M., "*The extraction mechanism of thulium in di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid-nitric acid system*", *Hydrometallurgy*, **15** (1), 11-24, 1985. DOI: 10.1016/0304-386X(85)90063-5.
- ³¹ Schwarzenbach, G., Flaschka, H., "*Complexometric Titrations*", 2nd edition, p.194, Methuen, Londres, Reino Unido, 1969.
- ³² Pribil, R., "*Komplexometrie*", STNL, Praga, República Checa, 1972.
- ³³ Lewis, J.B., "*The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces: Part I: the determination of individual transfer coefficients for binary systems*", *Chem. Eng. Sci.*, **3** (6), 248-259, 1954. DOI: 10.1016/0009-2509(54)80007-8.
- ³⁴ Schlosser, Š., Stopka, J., Vajda, M., resultados no publicados, Laboratory of Membrane Processes, Slovak Technical University, Bratislava, República Eslovaca, 1996.

- ³⁵ Schlosser, Š., Forgová-Hovancíková, "Pertraction of zinc through the bulk liquid membrane", *Proc. 6th Int. Conf., Separat. Ionic Solutes*, p.26-28, Piešťany, República Eslovaca, mayo 1995.
- ³⁶ Cara, G., Schlosser, Š., Muñoz, M., Valiente, V., "Transport of neodymium through the liquid membrane", *Proc. 12th Int. Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA'96*, P3.82, 1524, Praga, República Checa, agosto 1996.
- ³⁷ Sanchez, J.M., Hidalgo, M., Salvadó, V., Valiente, M., "Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17** (3), 455-474, 1999. DOI: 10.1080/07366299908934623.
- ³⁸ Puigdomenech, I., MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), 32 bit ver. 16, Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia, diciembre 2010. www.kemi.kth.se/medusa.
- ³⁹ Puigdomenech, I., "INPUT, SED, and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams" Technical report TRITA-OKK-3010 (ISSN 0348-825X), 12 pp, Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia, septiembre. 1983.
- ⁴⁰ Eriksson, G., "An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria", *Anal. Chim. Acta*, **112** (4), 375-383, 1979. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)85035-2.
- ⁴¹ Juang, R.S., Jiang, J.D., "Lead(II) extraction from nitrate solutions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **13** (2), 229-242, 1995. DOI: 10.1080/07366299508918271.
- ⁴² Baes, C.F., Messner, R.E., "The Hydrolysis of Cations", Wiley interscience, Nueva York, EE.UU., 1976.
- ⁴³ Kolarik, Z., "Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorus extractants", *Pure & Appl. Chem.*, **54** (12), 2593-2674, 1982. DOI: 10.1351/pac198254122593.
- ⁴⁴ Baes, C.F., Baker, H.T., "The extraction of iron(III) from acid perchlorate solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in n-octane", *J. Phys. Chem.*, **64** (1), 89-94, 1960. DOI: 10.1021/j100830a022.
- ⁴⁵ Danesi, P.R., "The relative importance of diffusion and chemical reactions in liquid-liquid extraction kinetics", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2** (1), 29-44, 1984. DOI: 10.1080/07366298408918434.

- ⁴⁶ Novikov, A.P., Myasoedov, B.F., "Study of kinetic factors affecting the efficiency of separation of transplutonium and rare-earth elements during the extraction by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3** (3), 267-282, 1985. DOI: 10.1080/07366298508918512.
- ⁴⁷ Danesi, P.R., Vandergrift, G.F., "Kinetics and mechanism of the interfacial mass transfer of europium(3+) and americium(3+) in the system bis(2-ethylhexyl) phosphate-n-dodecane-sodium chloride-hydrochloric acid-water", *J. Phys. Chem.*, **85** (24), 3646-3651, 1981. DOI: 10.1021/j150624a024.
- ⁴⁸ Rosenbrock, H.H., "An automatic method for finding the greatest or least value of a function", *The Computer Journal*, **3** (3), 175-184, 1960. DOI: 10.1093/comjnl/3.3.175.
- ⁴⁹ Neplenbroek, A.M., Bergeman, D. Smolders, C.A., "Supported liquid membranes: instability effects", *J. Membrane Sci.*, **67** (2-3), 121-132, 1992. DOI: 10.1016/0376-7388(92)80020-K.
- ⁵⁰ Kopunec, R., Ngo Manh, T., "Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes III. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb through supported liquid membrane containing DEHPA", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **170** (1), 51-66, 1993. DOI: 10.1007/BF02134576.
- ⁵¹ Cox, M., Flett, D.S., "Metal extractant chemistry", en Lo, T.C., Baird, M.H.I., Hanson, C. editores, "Handbook of Solvent Extraction", p.61, John Wiley & sons, New York, EE.UU., 1983.
- ⁵² Hung, T., Lee, C., "Retardation of the transport of Eu(III) through supported di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid-kerosene liquid membrane", en Sekine, T. editor, "Solvent Extraction 1990, Proc. Intl. Solvent Extr. Conf. ISEC'90", p. 1469, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1992.
- ⁵³ Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., "Extractive Metallurgy of Rare Earths", Cap.3, CRC Press, Florida, EE.UU., 2005
- ⁵⁴ Sherrington, L., "Commercial processes for rare earths and thorium", en Lo, T.C., Baird, M.H.I., Hanson, C. editores, "Handbook of Solvent Extraction", p.721, John Wiley & sons, New York, EE.UU., 1983.
- ⁵⁵ Hung, T., Lee, C., "Retardation of the transport of Eu(III) through supported di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid-kerosene membrane", en Sekine, T. editor, "Solvent Extraction 1990, Proc. Intl. Solvent Extr. Conf. ISEC'90", p. 1469, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1992.
- ⁵⁶ Rajec, P., Comunicación personal, Radionuclei Departamenti, Comenius University, Mlynská Dolina, Bratislava, República Eslovaca, 1996.

⁵⁷ Kolarik, Z., “*Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorus extractants*”, *Pure Appl. Chem.*, **54** (12), 2593-2674, 1982. DOI: 10.1351/pac198254122593.

3



SEPARACIÓN DE LANTÁNIDOS MEDIANTE UN
MÓDULO DE MEMBRANA LÍQUIDA
SOPORTADA EN FIBRA HUECA, HFSLM.

3. Separación de lantánidos mediante un módulo de membrana líquida soportada en fibra hueca, HFSLM.

3.1. INTRODUCCIÓN

El interés creciente por el estudio de las tierras raras recae por un lado, en el área industrial debido a la multitud de aplicaciones de alto valor tecnológico y comercial, y por otro, porque aparecen como subproducto en las reacciones de fisión nuclear, con las consecuencias de impacto en el medio ambiente. En ambos casos son necesarios métodos de separación adecuados para la purificación o recuperación de los elementos lantánidos. La similitud que presentan dichos elementos en sus propiedades hace que esta separación resulte especialmente complicada. En la actualidad, los procesos comerciales de separación y purificación de tierras raras se basan principalmente en una combinación de métodos que incluyen precipitación selectiva de elementos como cerio o europio (aprovechando la peculiaridad de que éstos presentan estados de oxidación distintos del trivalente que es la norma del grupo de los lantánidos), distintos procesos de intercambio iónico (tales como extracción con disolvente), métodos cromatográficos, etc.¹

En el presente capítulo estudiamos la separación de elementos lantánidos en dos grupos, por una parte los ligeros o grupo del cerio, formado por lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario y europio y por otra los pesados o grupo del itrio formado por itrio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio. Para ello utilizaremos un módulo construido con fibra hueca en el que se formará una membrana líquida soportada en configuración tubular.

En el caso de las tierras raras son numerosos los trabajos publicados sobre la aplicación de membranas líquidas al proceso de separación, abarcando tanto las distintas configuraciones de membranas líquidas existentes, como distintos tipos de extractantes que pueden ser utilizados con los elementos lantánidos. Básicamente, cualquier sistema para el cual se haya comprobado su eficacia en una membrana líquida soportada en una lámina, puede implementarse en un sistema configurado en fibra hueca, aunque esta no sea una condición necesaria.

Estos capilares hidrofóbicos de fibra hueca fueron desarrollados para la separación mediante filtración en técnicas de ultrafiltración y microfiltración, y se emplean en la eliminación de virus y bacterias del agua, debido al tamaño de poro de la membrana, en la esterilización en frío de bebidas y productos farmacéuticos y en el tratamiento biológico de aguas residuales. Estas membranas tubulares son poco resistentes y se empaquetan habitualmente dentro de un cartucho. Dentro de las técnicas de filtración, se clasifican según el diámetro del tubo en tres tipos:

- Membranas tubulares, con un diámetro entre 5 y 15 mm. No suelen tener problemas de obstrucción, pero se consigue una densidad de empaquetamiento baja, lo que repercute en un mayor precio por módulo.
- Membranas capilares, con un diámetro entre 0,5 y 5 mm. En estos las probabilidades de obstrucción aumentan, pero la densidad de empaquetamiento dentro del módulo es mayor.
- Membranas de fibra hueca, con un diámetro inferior a 0,1 μm . Solo pueden ser usadas para el tratamiento de agua con un contenido bajo en sólidos suspendidos debido a que tienen muchas probabilidades de quedar obstruidos.

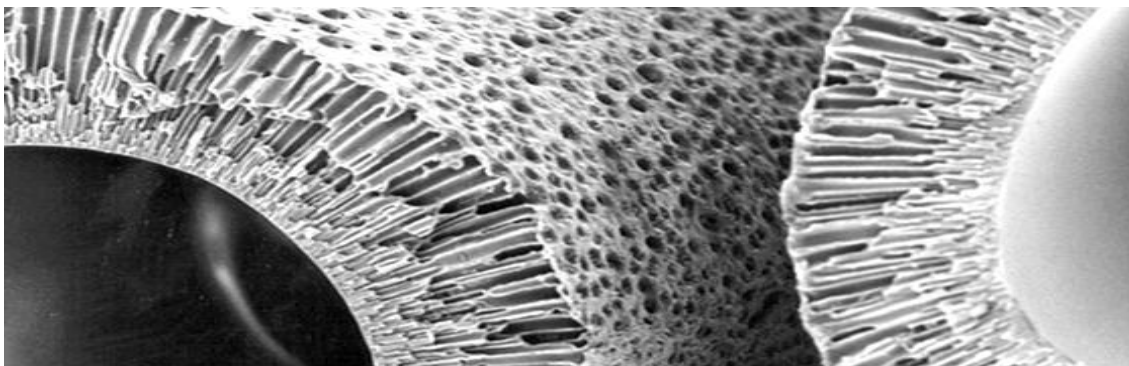


Figura 3-1. Microfotografía de una membrana tubular, donde se pueden observar los canales que conectan ambos lados de la misma.

En el presente capítulo se utilizarán membranas con un diámetro de 1 mm, que estrictamente hablando corresponden a membranas capilares, pero en el campo de las membranas líquidas, estas siempre se denominan fibras huecas, hollow fibers, sin importar el diámetro de la misma.

Aunque ya en los años setenta del siglo XX aparecieron algunos trabajos referidos a la separación de tierras raras mediante membranas líquidas,² la mayoría de los estudios realizados se sitúan en los años ochenta y noventa. Hay dos configuraciones que

engloban la mayoría de los casos, por una parte las membranas tensoactivas o de emulsión,^{3,4,5} que están actualmente en desuso debido a las fuertes limitaciones de estabilidad, y sobre todo, las membranas líquidas soportadas. También se han utilizado algún tipo de membrana como las de triacetato de celulosa con plastificantes para el transporte de lantánidos, pero es un uso poco extendido.⁶ Otro tipo de membranas líquidas, como las de volumen, quedan reservadas para verificar sistemas químicos en estudios preliminares.⁷

Las mayores ventajas de las membranas líquidas soportadas respecto de otras técnicas de separación se pueden resumir en los siguientes puntos:⁸

- a) Se pueden alcanzar altas selectividades cuando se utiliza el transportador adecuado. Las propiedades selectivas de complejación del transportador producen mejores separaciones que aquellas que solo se basan en diferencias relativas en la solubilidad y difusión de varios componentes en una matriz polimérica.
- b) Se pueden conseguir flujos elevados cuando se comparan membranas líquidas soportadas con membranas de polímeros del mismo grosor, ya que los coeficientes de difusión en líquidos son normalmente superiores a los correspondientes en materiales sólidos. La presencia de un transportador produce flujos incluso superiores.
- c) Factores de concentración elevados en la fase receptora se pueden alcanzar cuando el gradiente de concentración de la especie acoplada es elevado.
- d) Se pueden utilizar membranas líquidas muy caras ya que la relación del volumen de la fase de membrana soportada a la fase acuosa es muy pequeña.

En los estudios realizados con membranas líquidas soportadas se han utilizado una gran diversidad de extractantes y disolventes orgánicos. Se pueden citar los trabajos realizados con ácidos carboxílicos como el Versatic 10,⁹ agentes solvatantes como el tributil fosfato (TBP),¹⁰ éteres corona,¹¹ y sobre todo una gran variedad de derivados organofosforados.^{12,13,14,15}

Estos últimos son los que poseen mayores capacidades para el transporte de lantánidos, especialmente útil es el ácido di(2etilhexil)fosfórico (D2EHPA) y ampliamente utilizado en diversos estudios.^{16,17} La mayor parte de trabajos se han

realizado sobre soportes poliméricos de polipropileno o de PTFE, aunque también se han utilizado otro tipo de soportes como los de silicona.¹⁸

Uno de los primeros trabajos fue llevado a cabo por Danesi et al¹⁹ en el transporte de europio en n-dodecano usando ácido clorhídrico en la fase receptora. Observaron que el transporte aumentaba con la velocidad de agitación hasta alcanzar un valor constante e independiente de esta, lo que indicaba que la transferencia de metal a valores elevados de agitación pasaba a estar controlado por una capa de difusión adyacente a la membrana y la difusión a través de la membrana líquida soportada. Se observó además que la velocidad de la reacción entre europio y D2EHPA no influía en la velocidad del transporte.

Adicionalmente, Hirashima et al²⁰ concluyen, que el transporte es independiente de la concentración de ácido clorhídrico en la fase receptora cuando ésta es superior a 1 mol.dm^{-3} . Asimismo, se produce un máximo en la extracción para una concentración de 1 mol.dm^{-3} D2EHPA absorbido en el soporte polimérico, concentraciones superiores producen una caída en el flujo que atribuyen a una bajada en el coeficiente de difusión debido al aumento de la viscosidad de la disolución orgánica.

Por otra parte, estudios sobre tensoactivos en la fase de la membrana²¹ han demostrado que se produce una caída en la permeabilidad de la membrana, por lo que la bajada en el transporte del caso anterior podría ser un efecto colateral del propio transportador, pues éste también tiene ciertas propiedades tensoactivas. La estabilidad de la membrana soportada es uno de los mayores contratiempos de estos sistemas. Sin embargo, algunos estudios²² apuntan a que las condiciones hidrodinámicas del sistema junto con las condiciones químicas extremas son uno de los puntos más importantes a tener en cuenta en términos de reproducibilidad del sistema de transporte.

Existen relativamente pocos estudios sobre la separación de lantánidos con membranas líquidas soportadas en medio nitrato. Novikov et al²³ obtuvieron un factor de separación para el par europio/terbio de 10,8 para una concentración de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ D2EHPA y un pH de 2,8. Como fuerza impulsora, el sistema no utiliza un gradiente de la concentración de protones, sino las diferentes velocidades de formación de complejos entre los elementos lantánidos y complejantes en la

disolución de carga (dietilentriaminapentaacetato, DTPA) y la disolución receptora (sal potásica del heteropoliácido $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$, KPWO).

En nuestro caso, hemos dirigido nuestro estudio a la separación de lantánidos mediante un sistema de membrana líquida soportada y utilizando un módulo de fibra hueca sobre el que se consigue formar la membrana líquida soportada con D2EHPA como transportador. Hemos estudiado las condiciones hidrodinámicas del sistema y lo hemos aplicado en la separación de neodimio de mezclas con holmio.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Reactivos y disoluciones

3.2.1.1. Reactivos y materiales

- Nitrato de Neodimio ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, CAS [16454-60-7]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Óxido de Holmio (Ho_2O_3 , CAS[12055-62-8]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato Sódico ($NaNO_3$, CAS [7631-99-4]); sólido, PA, Panreac (España).
- Ácido Nítrico (HNO_3 , CAS[7697-37-2]); 65% PA, Panreac (España).
- Hidróxido Sódico ($NaOH$, CAS[1310-73-2]); sólido, 98%, Panreac (España).
- Ácido Etilendiaminotetraacético, sal disódica (EDTA, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, CAS [6381-92-6]); sólido, PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo ($PbCl_2$, CAS [7758-95-4]); sólido, 97%, PA, Panreac (España).
- Biftalato Potásico ($C_8H_5O_4K$, CAS [877-24-7]); sólido, PA, Panreac (España).
- Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$, CAS [77-09-8]); sólido, PA, Merck (Alemania).
- Hexametilentetramina (Hexamina o Urotropina, $C_6H_{12}N_4$, CAS [100-97-0]); sólido, >99.5%, PA, Fluka (Suiza).
- Amoniaco (NH_4OH , CAS [7664-41-7]); PA, Panreac (España).
- Formiato Sódico ($CHNaO_2$, CAS [141-53-7]); sólido. PA, Fluka (Suiza).
- Ácido di-2etilhexilfosfórico ($C_{16}H_{35}O_4P$, CAS [298-07-7]); 97%, PA, Carlo Erba (Italia).
- Queroseno (*low odor*, CAS [8008-20-6]); Aldrich (Suiza).
- Metanol (CH_4O , CAS [67-56-1]); grado HPLC, Probus (España).
- Isopropanol (C_2H_7O , CAS [67-63-0]); PA, Fluka (Suiza).

- Arsenazo III (2,7-bis(o-arsonofenilazo)-1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfonato sódico, $C_{22}H_{16}As_2Na_2O_{14}S_2$, CAS [1668-00-4]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Naranja de Xilenol (XO, $C_{31}H_{28}O_{13}NSNa_4$, CAS [1611-35-4]); sólido, PA, Panreac (España).
- Ácido α -hidroxibutírico (ácido 2-hidroxi-2metilpropionico, HIBA, $C_4H_8O_3$, CAS [594-61-6]), 98%, P, Fluka (Suiza).
- Docecilsulfato sódico (Laurilsulfato sódico, DDS, $C_{12}H_{25}O_4SNa$, CAS [151-21-3]), 99%, P, Fluka (Suiza).
- Bromuro de cetilpiridinio monohidrato (bromuro de 1-hexadecilpiridinio, CPB, $C_{21}H_{38}BrN \cdot H_2O$, CAS [202869-92-9]), 98%, P, Aldrich (EE.UU.).
- Fibra microporosa hidrofóbica de polipropileno Accurel (Q3/2) r/pp, tamaño nominal de poro 0,2 μm , de diámetro interno 600 μm y grosor de pared de 200 μm , 75% ϵ , Akzo, Enka AG (Alemania).
- Adhesivo epoxi de dos componentes de curado rápido tipo bisfenol A, Araldit® rápido, Ciba-Geigy, Ceys (España).
- Módulo de vidrio y PVDF que contiene cuatro fibras huecas de fabricación propia.

3.2.1.2. Disoluciones

- Disoluciones madre de los elementos lantánidos de concentración 2,5 $mmol \cdot dm^{-3}$, mediante la disolución de las cantidades apropiadas de nitratos de lantánidos en ácido nítrico 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$. El óxido de holmio no se disuelve en ácido diluido, con lo que primero se tiene que disolver forzando el ataque con ácido nítrico concentrado, para ello, se toma la cantidad necesaria del ácido concentrado para tener la concentración final y se disuelve en éste el óxido de holmio.
- El contenido de lantánidos en estas disoluciones se determinó según se ha explicado en el capítulo 2 de la presente memoria.
- Disolución de EDTA 5 $mmol \cdot dm^{-3}$, estandarizada según se ha explicado en el capítulo 2.
- Disolución de Fenolftaleína, 5 $g \cdot dm^{-3}$ en una disolución de agua:etanol (1:1).
- Disolución reguladora de formiato sódico/ácido fórmico. Se prepara con la cantidad necesaria de formiato sódico para una concentración final de 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$ y se

- adiciona ácido nítrico $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ hasta alcanzar un pH de 3,15 a un volumen aproximado de $0,8 \text{ dm}^3$, después se enrasa en un matraz aforado de un litro.
- Disolución del reactivo para la determinación de metal en el sistema FIA: una disolución tampón de formiato sódico/ácido fórmico preparada como se ha indicado, de concentración $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$, con la cantidad de Arsenazo III necesaria para tener una concentración de $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. Se ajusta el pH de la disolución a 3,15 con HNO_3 o NaOH diluida.
 - Disolución de carga para una serie de experimentos: se toma la cantidad necesaria de la disolución madre para preparar suficiente cantidad de disolución, a fin de no cambiar la misma en una serie de experimentos. Se ajusta el pH con HNO_3 o NaOH hasta el valor deseado y se ajusta la fuerza iónica a un valor de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ con NaNO_3 .
 - Membrana líquida: disoluciones orgánicas preparadas a partir de la cantidad necesaria de extractante por pesada y enrasando hasta el volumen deseado con queroseno.
 - Las disoluciones madre de ácido α -hidroxibutírico (HIBA) 1 mol.dm^{-3} y dodecilsulfato sódico (DDS) $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ se purifican por intercambio catiónico, usando la forma protonada para el HIBA y la forma amónica para el DDS.²⁴
 - Fase móvil HPLC: disolución acuosa 90 mmol.dm^{-3} HIBA ajustada a pH 7,1 con amoniaco isotérmicamente destilado.
 - Reactivo post columna HPLC: $0,12 \text{ mmol.dm}^{-3}$ XO, $1,2 \text{ mmol.dm}^{-3}$ CPB y 4% v/v etanol, en hexamina como tampón; la acidez se ajusta con ácido nítrico. La disolución se filtra con una membrana de PTFE de un tamaño de poro de $0,5 \mu\text{m}$ (Millipore, Francia) antes de usarse.

3.2.2. Aparatos y complementos

- Espectrofotómetro visible Pharmacia LKB-Novaspec II (Reino Unido).
- Registrador modelo Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba peristáltica Minipuls 3, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon™ para bomba peristáltica de diámetro interno 1,02 mm, Elkay (EE.UU.).

- Válvula de inyección modelo 5041, Rheodyne (EE.UU.), con tubos de PTFE de diámetro interno 0,7 mm y un bucle de inyección de un volumen interno de 30 μ l.
- Celda de flujo para sistemas en continuo de 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Capilares de PTFE de diámetro interno 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Registrador Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- pH-metro modelo 506, Crison (España), equipado con un electrodo combinado de vidrio Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza). El pH fue estandarizado con tampones estándar de pH 4,0 y 7,0, Crison (España).
- Bomba HPLC modelo 600, equipada con un atenuador de pulso de tubo Bourdon modelo 811, Kontron (Suiza).
- Válvula de inyección con un bucle de 20 μ l modelo 7125 (Rheodyne, EEUU).
- Pieza de unión en T de pequeño volumen muerto, Valco (Suiza).
- Columna CGC de vidrio de 150x3,3 mm de diámetro interno con una fase rellena de 7 μ m Separon SGX RPS octadecil silica gel (Tessek Prague, República Checa).
- Columna de vidrio de mezcla de 150x1 mm rellena de bolas de vidrio de 70-110 μ m de diámetro lavadas con ácido, según el criterio de Huber et al.²⁵
- Detector de diodos (diode-array) con un intervalo de trabajo de 190-600 nm equipado con una celda de flujo de longitud 6 mm (Hewlett-Packard, Alemania). El sistema realiza un análisis e integración de datos con una workstation HP79994A ChemStation (Hewlett-Packard, EE.UU.).

3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

3.3.1. Análisis por inyección en flujo, FIA.

Para evaluar el transporte de metal a través de la membrana se ha utilizado el sistema FIA descrito en el capítulo anterior y mostrado en la Figura 3-2. Utilizando una recta de calibrado en las condiciones químicas de la disolución de carga, empleando la reacción colorimétrica entre el metal y Arsenazo III a 660 nm.

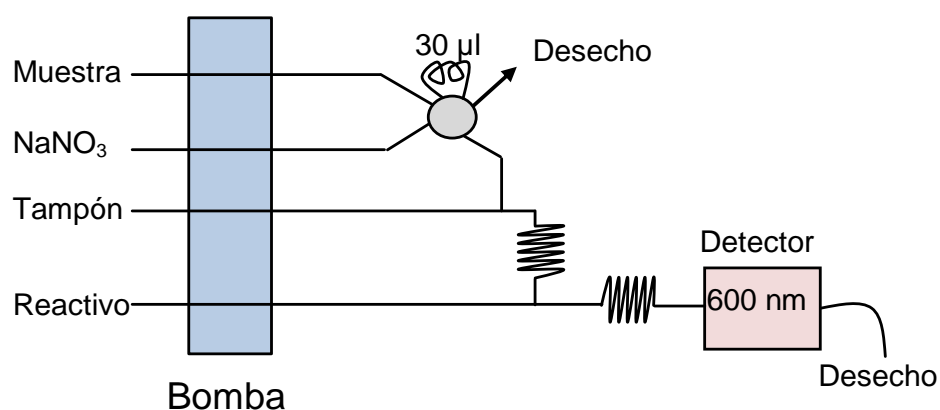


Figura 3-2. Esquema del sistema FIA utilizado para la determinación de mezclas de lantánidos.

3.3.2. Cromatografía líquida de alta eficacia, HPLC.

En el caso de los experimentos llevados a cabo para la separación de neodimio de holmio se ha evaluado la concentración de cada uno de los metales con un sistema HPLC, ya que el sistema FIA no permite discernir la concentración de cada uno de los elementos presentes en las muestras. La optimización del mismo se describe en el capítulo 5 dentro de la presente memoria. Se realizó la separación con una columna de sílica modificada con DDS y se utilizó HIBA como agente eluyente, seguida de la determinación colorimétrica con naranja de Xilenol.

3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.4.1. Diseño y construcción del módulo de fibra hueca.

En el presente estudio se construyó un módulo de vidrio y polifluoruro de vinilideno, PVDF, que albergaba un manojó discreto de fibras huecas (*Hollow fibers*) de polipropileno, a fin de disponer de un sistema soporte para la membrana líquida utilizada. Uno de los problemas que se tiene en el manejo de esta clase de fibras es su fragilidad. Si por alguna razón sufren una torsión excesiva, se provoca la apertura mayor de los poros y consecuentemente se crea un camino preferente, el cual inhabilita el sistema, interrumpiendo su función y produciéndose una mezcla de la fase interna y externa de la fibra hueca. Por otra parte la vida útil de las fibras huecas es limitada y se tienen que cambiar cuando se observa una caída de prestaciones. Esta pérdida de características viene motivada porque el disolvente produce un hinchamiento del polímero de la fibra (efecto *swelling*), lo que provoca una pérdida de resistencia, con lo cual la presión hidráulica en el sistema va provocando con el tiempo

la deformación del polímero y el ensanchamiento de los poros. Se puede conseguir reutilizar la fibra hueca limpiando con etanol y luego secando con una corriente de nitrógeno. De hecho se ha comprobado que es fundamental recuperar la forma original de la fibra hueca antes de cargar la fase orgánica de nuevo, para conseguir formar una membrana líquida soportada de forma homogénea. Este proceso de limpieza y carga se repitió antes de cada experimento. El etanol utilizado en el proceso de limpieza se recuperaba después con una destilación simple con un rotavapor lo que permitía su reutilización.

Dado este procedimiento se diseñó el módulo de tal manera que pudiera ser desmontado con facilidad y por tanto el cambio de las fibras no significara volver a fabricar desde un principio el módulo. Para evitar tener que pegar el vidrio a la cabeza maciza de PVDF se utilizó una serie de juntas tóricas que al enroscar la tuerca de plástico sufren un aplastamiento que produce el cierre estanco necesario para evitar la pérdida de líquido. En la Figura 3-3 se muestra un esquema del módulo.

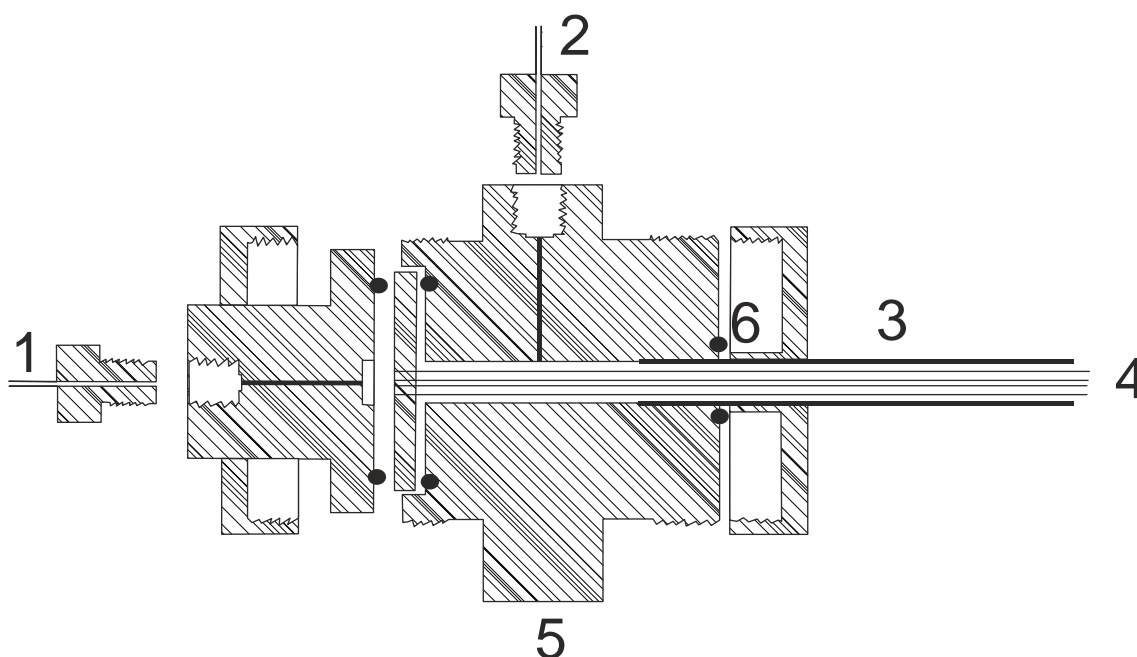


Figura 3-3. Detalle de la sección transversal de la cabeza del módulo. 1: Luz (lumen). 2: Exterior (shell). 3: Cuerpo de vidrio. 4: Fibras huecas (Hollow fibers). 5: Cabeza de PVDF. 6: Juntas tóricas. Toda el área rallada indica material macizo de PVDF, excepto los conectores que son de PTFE.

El tubo de vidrio era de 6 mm de diámetro con una pared de 1 mm de grosor, con lo cual es fácilmente seccionable con una lima metálica. Para conseguir cambiar la longitud del módulo y adaptarlo a diferentes experimentos, se varía la longitud del

tubo de vidrio. En este módulo se utilizó un tubo de 12 cm. El tubo de vidrio se introduce 1,3 cm dentro del cuerpo de PVDF, con lo cual la longitud total de fibra es de 14,6 cm. La elección de materiales para la construcción del módulo se realizó teniendo en cuenta las características del disolvente de la fase orgánica que actúa de membrana, en este caso queroseno. Por esa razón se escogió PVDF al ser un polímero muy inerte a los disolventes orgánicos y fácilmente mecanizable.

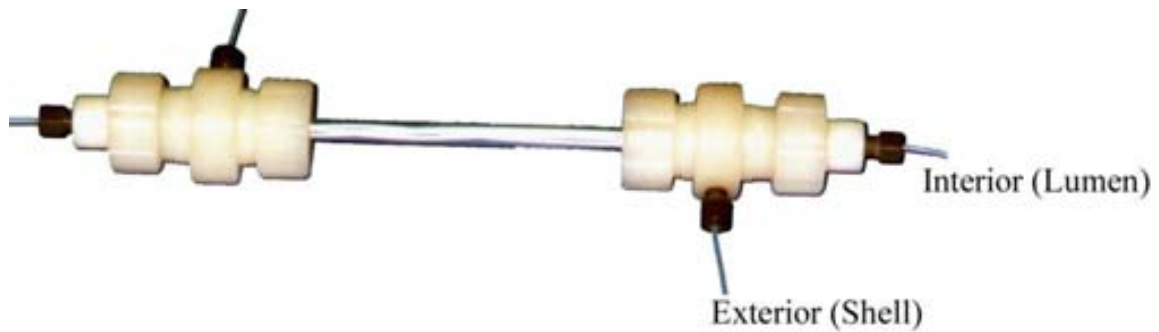


Figura 3-4. Detalle del módulo de fibra hueca realizado en vidrio y PVDF, una vez montado.

Para fijar las fibras huecas al cuerpo se utilizó una resina epoxídica líquida de dos componentes de curado rápido (5 minutos) tipo bisfenol A. La resina penetra en el espacio que queda entre la perforación de la placa y las fibras, inmovilizándolas.

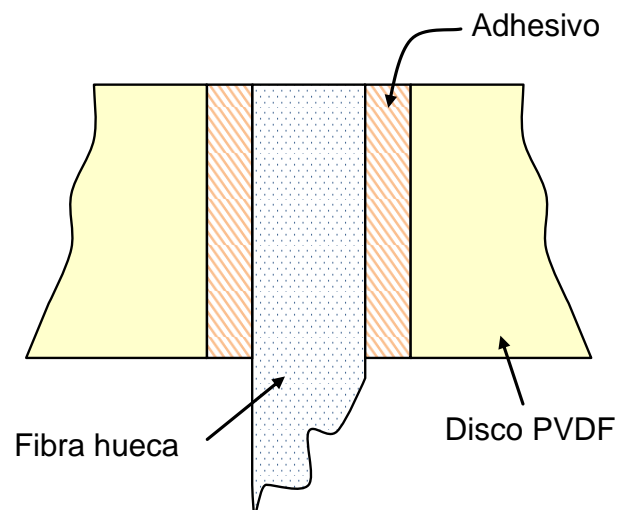


Figura 3-5. Detalle de la unión entre la fibra y el disco soporte de PVDF de la cabeza del módulo.

El espacio que queda inmerso de la fibra en el adhesivo queda inutilizado a efectos de transporte entre fases, pero el adhesivo no penetra más que unas micras en la fibra hueca, y por lo tanto no tapona el interior de la misma.

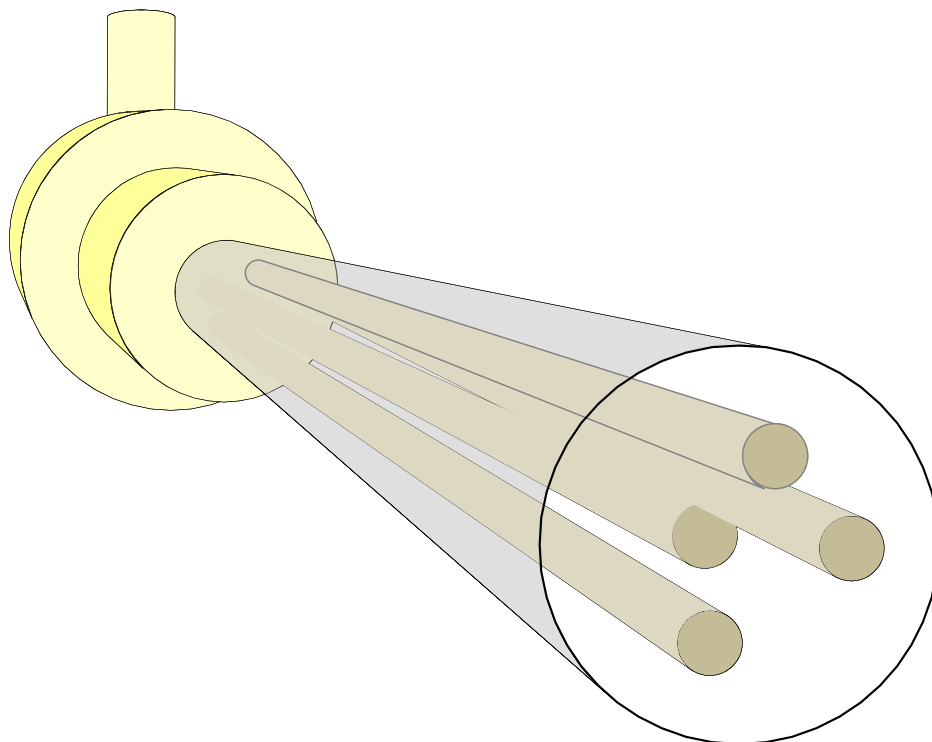


Figura 3-6. Detalle de la disposición de las fibras en el interior del módulo lo que permite disponer de dos disoluciones separadas por la membrana líquida soportada en fibra hueca (HFSLM).

En el módulo la relación entre el volumen externo de las fibras huecas y el interno de las mismas es de 14,6.

El proceso de carga de la membrana de volumen consistía en llenar el exterior de las fibras con agua bidestilada mediante diferencia de gravedad. El agua no pasa del exterior a la luz de la fibra debido a la hidrofobicidad del polímero de las mismas. Una vez lleno de agua se pasa la disolución orgánica con el extractante por el interior de la fibra, sin más ayuda que la gravedad, produciéndose el paso de la misma a los poros de la membrana, gracias a la lipofibilidad de la misma, desplazando en ese proceso el aire ocluido en ellos. Una vez completado el proceso de carga, que se puede seguir por el cambio de grosor y color de la fibra, se deja de pasar disolución orgánica y se elimina el exceso de la misma circulando agua a través de la luz y del exterior de la fibra con la ayuda de una bomba peristáltica, lo que arrastra el exceso de disolvente.

Una vez completada la carga de la membrana líquida se puede proceder a realizar el experimento. Existen dos opciones, por una parte se circula la disolución que contiene el metal o disolución de carga por el exterior o shell de la membrana a la vez que se

circula la disolución receptora o extractora por el interior, y por otra se procede a la inversa, circulando la disolución de carga por el interior o lumen de la fibra.

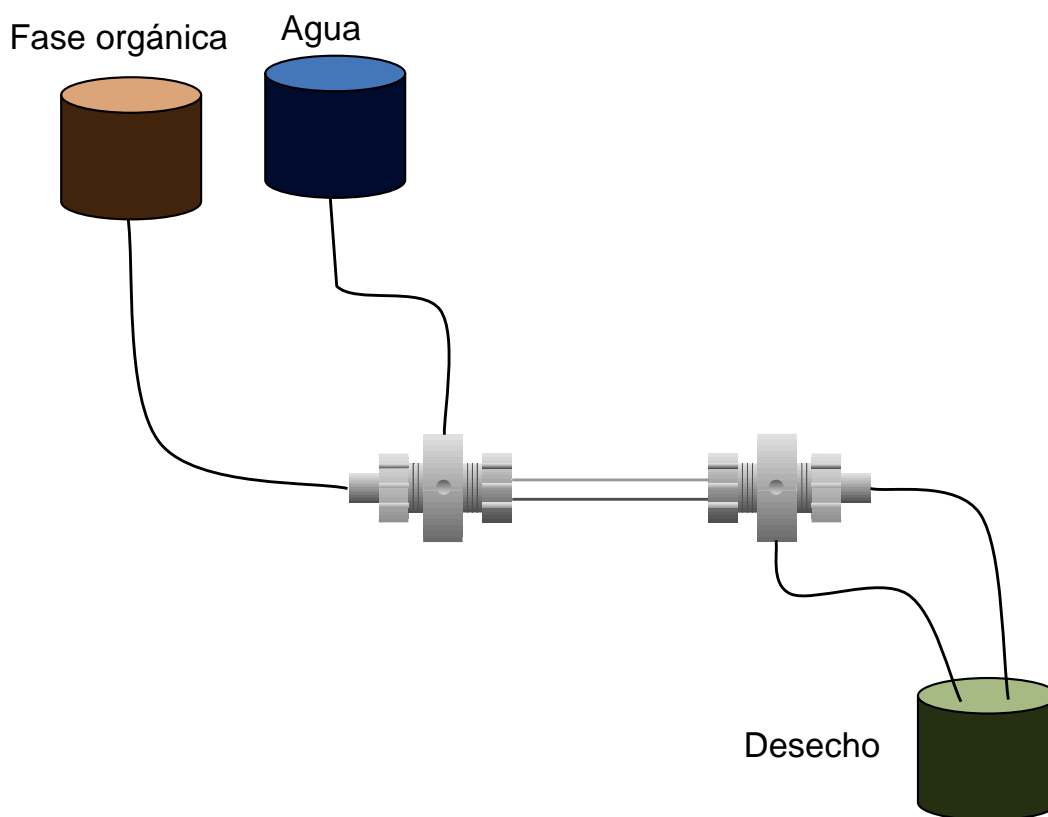


Figura 3-7. Proceso de carga de la membrana líquida en el módulo de fibra hueca.

3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5.1. Membrana líquida soportada en fibra hueca, HFSLM.

Como ya se ha indicado, se pueden diferenciar dos grupos de lantánidos, los lantánidos ligeros y los lantánidos pesados. En la extracción con D2EHPA, las diferencias entre lantánidos tanto en el proceso de extracción como en el proceso consiguiente de reextracción son pequeñas a valores bajos de concentración de extractante²⁶, mientras que se acentúan a medida que se produce un aumento de la concentración de D2EHPA, llegando a un valor de 50 mmol.dm^{-3} a partir del cual se encuentran diferencias en el comportamiento de los lantánidos. Estos resultados se obtuvieron utilizando una membrana líquida soportada en configuración laminar. Sin embargo, no se pueden extrapolar directamente los resultados obtenidos a un sistema de fibras

huecas, ya que el cambio de la geometría del sistema aumenta mucho la relación entre la superficie útil y el volumen de disolución de carga.

En los experimentos en discontinuo, en los que se alcanza el equilibrio de extracción, se puede observar una variación en el rendimiento, extrayéndose a valores más bajos de pH a medida que aumenta el número atómico. Sin embargo, cuanto menor sea el pH de extracción también será más difícil el proceso inverso de reextracción. Esta característica se explota en el presente estudio para separar los elementos lantánidos de diferentes grupos.²⁷

La elección de D2EHPA como extractante, se ha debido tanto a su eficacia en la separación de lantánidos,²⁸ como a su conocido uso industrial²⁹.

3.5.1.1. Cuantificación del transporte de metales en una membrana líquida soportada en fibra hueca.

Los procesos de transferencia de especies químicas a través de membranas líquidas conllevan una cuantificación del transporte realizado. Para evaluar la eficacia de este proceso determinamos el flujo de materia que tiene lugar a través de la membrana líquida.

Se define el flujo de materia a través de una membrana líquida como:³⁰

$$J = - \frac{d[M]_c}{dt} \frac{V_c}{A} \quad (3-1)$$

Donde $[M]_c$ representa la concentración del metal en la disolución de carga, V_c el volumen total de la misma y A el área efectiva de la membrana (área total corregida para la porosidad de la membrana polimérica).

Si se toma como una representación de una fibra la Figura 3-8.

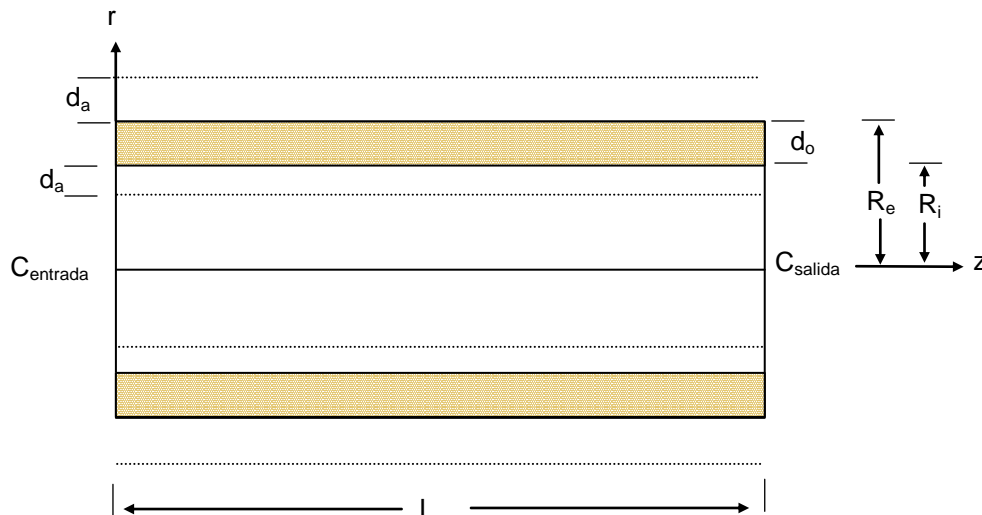


Figura 3-8. Sección axial de una membrana líquida soportada en una fibra hueca, HFSLM. z , coordenada axial; r , coordenada radial; C_{entrada} , concentración de entrada, $z=0$; C_{salida} , concentración de salida, $z=L$; L , longitud de la fibra hueca; R_e , radio externo de la fibra hueca; R_i , radio interno de la fibra hueca; d_a , grosor anular de la capa acuosa de difusión interna; d_a' , grosor anular de la capa de difusión externa.

Se asumen el cumplimiento de las siguientes condiciones:

- Estado estacionario.
- Gradientes de concentración lineal.
- Coeficientes de partición orgánico/acuoso de las especies en la interfase acuoso-membrana de la disolución de carga mayores que las de la interfase acuoso-membrana de la disolución receptora o reacciones químicas en las interfaces instantáneas entre el metal y el transportador de la membrana.
- Concentraciones bajas de metal.
- El régimen del flujo es laminar.
- A un valor fijo en el eje de coordenadas axial, z , la concentración de metal en el lumen de la fibra hueca es homogénea, excepto una zona anular de grosor d_a . Lo mismo se infiere para el exterior de la fibra hueca para una zona anular, en cada una de ellas, de grosor d_a' .

Una forma de representar el transporte, es a través de parámetros relacionados como la permeabilidad, P^* , que se define como el cociente entre el flujo y la concentración de la especie de interés en la disolución de carga.

Si se integra para toda la longitud de la fibra hueca y se hace un balance de masas para toda ella se puede llegar a la expresión

$$C_{salida} = C_{entrada} \left(\frac{\phi - 1}{\phi + 1} \right) \quad (3-2)$$

donde

$$\phi = \frac{Q_T}{P * L \varepsilon \pi N R} \quad (3-3)$$

cuando el módulo de fibra hueca contiene N fibras iguales y Q_T es el caudal total a través del módulo, siendo ε la porosidad de la membrana.

Si el módulo de fibra hueca se utiliza en modo recirculación, pasando continuamente la disolución de carga a través del mismo, se puede derivar una ecuación de la variación con el tiempo de la concentración de metal en la disolución de carga en términos de ϕ . Así tenemos la ecuación siguiente como balance de masa.

$$-V \frac{dC_{entrada}}{dt} = Q(C_{entrada} - C_{salida}) \quad (3-4)$$

para el depósito de disolución de carga, y

$$P * 2\pi R L \varepsilon \frac{C_{entrada} + C_{salida}}{2} = Q(C_{entrada} - C_{salida}) \quad (3-5)$$

para el módulo de fibra hueca.

Igualando los términos de la izquierda de las ecuaciones (3-4) y (3-5), y usando la ecuación (3-2) para correlacionar C_{salida} y $C_{entrada}$ se obtiene

$$-\ln \frac{C_{entrada}}{C_{entrada}^0} = \frac{A}{V} P * \frac{\phi}{\phi + 1} t \quad (3-6)$$

Donde $C_{entrada}^0$ es el valor de $C_{entrada}$ a tiempo cero, y A es el área total de contacto del módulo de fibra hueca y es igual a $2\pi R_i L N \varepsilon$ para la superficie interna, y $2\pi R_e L N \varepsilon$ para la superficie externa de la fibra. La ecuación (3-6) solo tiene significado físico cuando $\phi > 1$. Cuando $\phi \gg 1$, C_{salida} es muy próxima a $C_{entrada}$ a cada paso de la disolución de carga a través del módulo, y entonces la ecuación (3-6) se convierte en la misma ecuación³¹ que describe a una membrana líquida soportada en lámina de área $2\pi R_i L N \varepsilon$ en contacto con una disolución de carga de volumen V.

Así pues, si representamos la variación de la concentración con el tiempo según la ecuación (3-6), obtenemos una relación lineal, a partir de cuya pendiente se puede obtener la permeabilidad para cada uno de los procesos de transporte. La permeabilidad ha sido el parámetro elegido en nuestro trabajo para evaluar la

eficiencia del transporte de tierras raras a través de membranas líquidas soportadas en fibra hueca.

3.5.1.2. Estudio del sistema de membrana líquida soportada, HFSLM.

Una vez definido el sistema de medida en continuo de la concentración de metal y la forma escogida de evaluar el transporte a través de la membrana líquida soportada, se dispuso un montaje como el representado en la Figura 3-9.

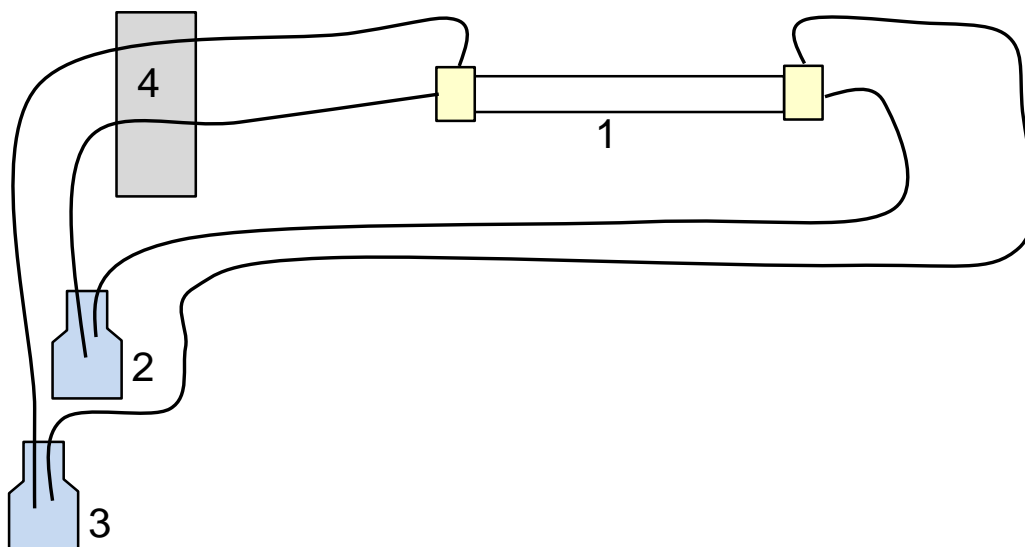


Figura 3-9. Esquema del montaje utilizado para evaluar el transporte a través de una membrana líquida soportada. 1, módulo de fibra hueca; 2, depósito de disolución que pasa a través del interior de la fibra hueca; 3, depósito de disolución que pasa a través del exterior de la fibra hueca; 4, bomba peristáltica.

Para medir la concentración de metal a lo largo del experimento se dispone de un sistema FIA, como el explicado en secciones anteriores. En el sistema FIA se dispone de un canal adicional al de muestra para restituir al depósito o bien la misma fase que la cargada pero sin metal o bien disolución receptora inicial. De esta manera se evita que llegue al sistema disolución procedente del sistema de detección; pues antes de producirse la mezcla con el colorante en el sistema de análisis se disponía de un canal con disolución reguladora de formiato sódico/ácido fórmico que hubiera contaminado el sistema de separación en cada determinación.

Se sabe por los experimentos llevados a cabo con las membranas en soporte laminar²⁶ que los parámetros que afectan al transporte de lantánido con el sistema químico escogido son la velocidad de agitación, la acidez de la disolución de carga y la concentración de transportador (extractante).

Sobre la base de estos resultados se fijaron los valores de pH y de concentración de D2EHPA en 3,0 y 1,0 mol.dm⁻³ respectivamente, como los idóneos para maximizar el transporte de metal a través de la membrana líquida soportada. En el caso concreto de un soporte de fibra hueca, no se puede controlar el parámetro agitación por la disposición física del sistema. En este caso este término de agitación es sustituido por el caudal a través del tubo de fibra hueca. Se producirá un aumento de la permeabilidad hasta que se alcance un valor constante en el grosor de la capa de difusión, sin que dejemos de estar en un régimen de flujo laminar, tanto en el exterior como en el interior de la fibra hueca. Dadas las características de la fibra hueca, se tienen dos lados de la membrana físicamente diferentes por la geometría del sistema tubular, lo que produce una distinta convección a ambos lados de la membrana. Esta diferencia provoca capas de difusión adyacente a la interfase entre los dos líquidos inmiscibles de diferente grosor y ello puede contribuir de forma diferente al transporte de metal a ambos lados de la membrana.

3.5.1.2.1. Transporte de metal del interior al exterior de la fibra hueca.

Primero se estudia el transporte de metal desde dentro a fuera de la fibra hueca (del lumen al exterior), para ello se utilizó como disolución de carga una muestra de 100 cm⁻³ de 3,5 mg.dm⁻³ de neodimio a pH 3, y como fase receptora una disolución de 50 cm⁻³ de ácido nítrico 0,1 mol.dm⁻³. Se siguió la evolución de la reducción de concentración de metal en la fase de carga con el tiempo, variando entre experimentos el caudal de la misma. En todos los casos el caudal de la fase receptora fue el mismo que el de la fase cargada; se mantuvieron iguales para intentar evitar sobrepresiones en el sistema que volvieran inestable la membrana líquida soportada. En la Figura 3-10 se puede ver la evolución de la concentración de metal en uno de los experimentos realizados a un caudal determinado, de forma análoga se realizaron todos los experimentos.

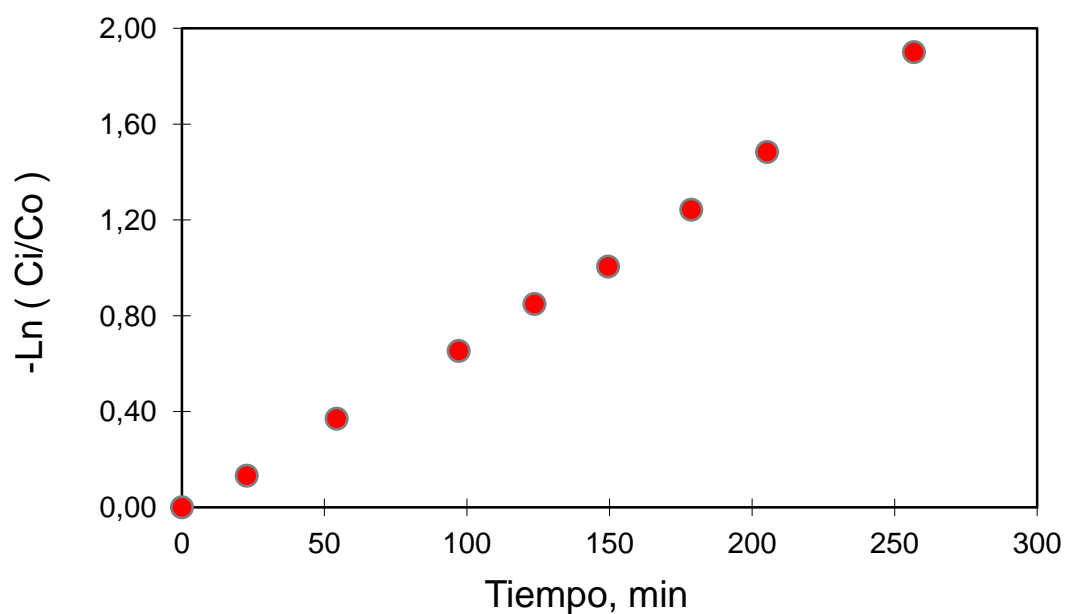


Figura 3-10. Evolución de la concentración de metal en la disolución de carga con el tiempo cuando ésta pasa por el interior de la fibra hueca. $C_{\text{inicial}} 3,5 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ Nd}$; pH 3, I 0,1 NaNO_3 . Caudal total, $1,07 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

De la pendiente de la gráfica anterior se obtiene el valor de permeabilidad, P^* , en cada caso, teniendo en cuenta que $R=0,3 \text{ mm}$.

Variando el caudal de las disoluciones que pasan por el módulo se obtiene la variación de la permeabilidad con el caudal mostrado en la Figura 3-11.

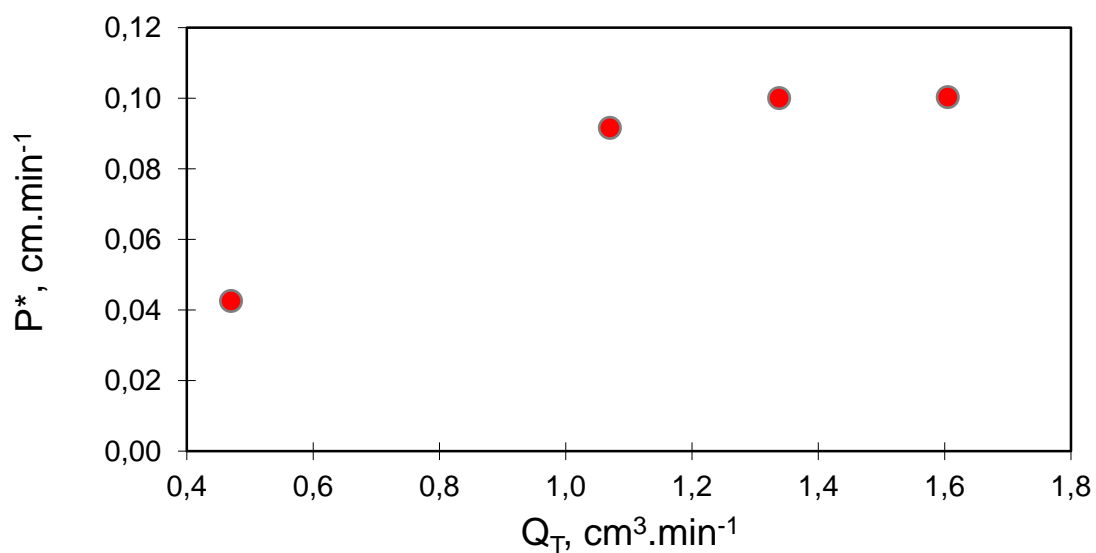


Figura 3-11. Variación de la permeabilidad con el caudal total en el interior de la fibra hueca. $C_{\text{inicial}} 3,5 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ Nd}$, pH 3, I=0,1 $\text{mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$.

Del análisis de la grafica se puede deducir que a partir de un caudal de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ se obtiene una estabilización de la agitación del sistema que indica que se ha alcanzado una zona estable en la cual el grosor de la capa de difusión, d_a , no disminuye al aumentar el flujo de disolución acuosa, y por lo tanto el sistema no aumentaría el transporte a pesar de aumentar el caudal. Si se intentara aumentar la velocidad de la fase cargada por encima de un cierto valor se entraría en un régimen turbulento que podría desestabilizar la membrana líquida soportada.

3.5.1.2.2. Transporte de metal del exterior al interior de la fibra hueca.

Análogamente se estudia el proceso de transporte desde el exterior de la fibra hueca hacía el interior, midiendo la desaparición de metal de la disolución cargada que circula por el exterior de la misma, mientras que por el interior circula la disolución receptora. En este caso los valores observados de permeabilidad son inferiores, aunque la evolución de la concentración ocurre de forma análoga como se puede ver en la Figura 3-12. Para este caso, del valor de la pendiente se obtiene la permeabilidad teniendo en cuenta que R es igual a $0,5 \text{ mm}$, ya que la fibra tiene unas dimensiones con un diámetro interno de $0,6 \text{ mm}$ y un diámetro externo de 1 mm .

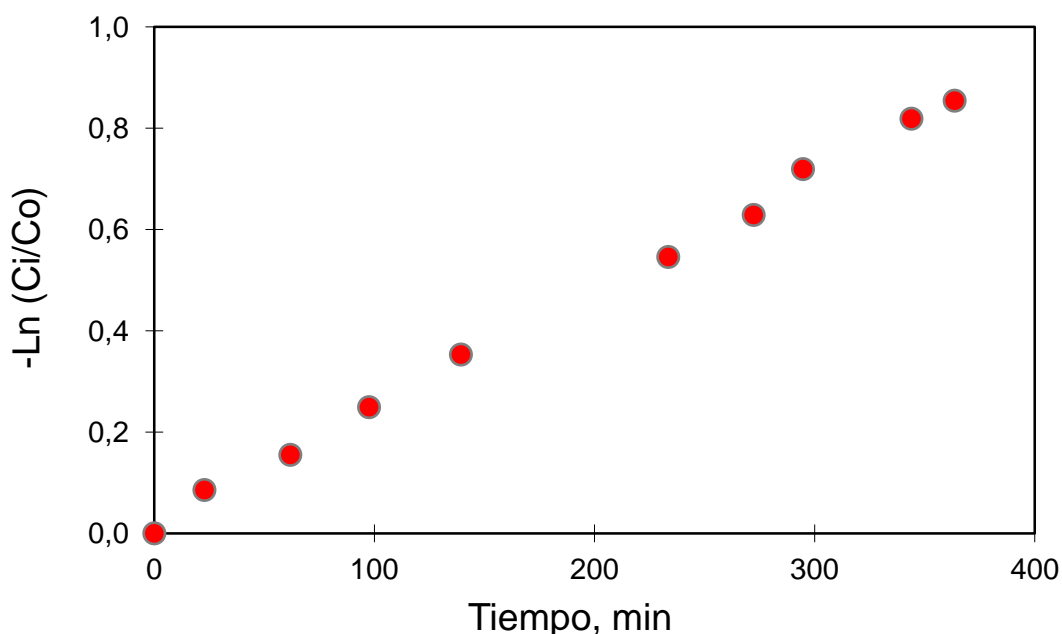


Figura 3-12. Evolución de la concentración de metal en la disolución de carga con el tiempo cuando ésta pasa por el exterior de la fibra hueca. $C_{\text{inicial}} 3,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Nd, pH 3, l $0,1 \text{ NaNO}_3$. Caudal total $1,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

En este caso la permeabilidad no varía con el caudal como ocurría para el transporte de metal del interior hacia el exterior de la fibra hueca y desde el principio se alcanza un valor constante a lo largo de todos los experimentos, tal y como se puede observar en la Figura 3-13.

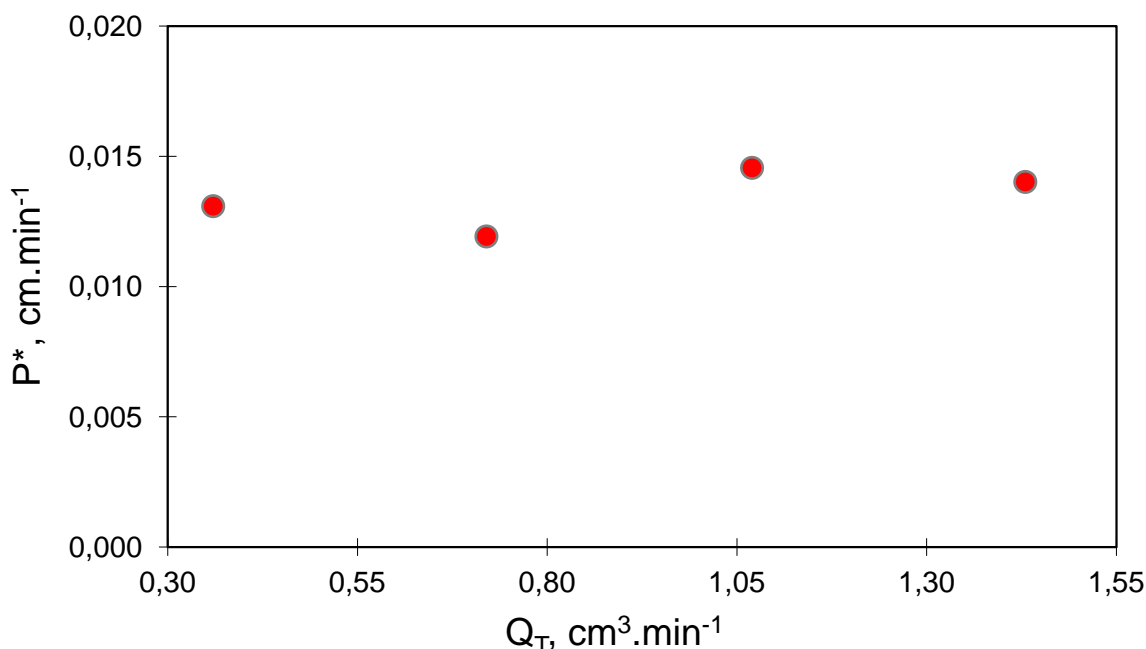


Figura 3-13. Variación de la permeabilidad con el caudal total de la disolución en el interior de la fibra hueca. $C_{\text{inicial}} 3,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Nd}$, $\text{pH } 3$, $I=0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$.

Esta evolución de la permeabilidad indica que en el caso del transporte por el exterior de la fibra se produce una estabilización del grosor de la capa de difusión exterior, d_a , que no disminuye al aumentar el caudal, pues en realidad la velocidad lineal por el exterior de la fibra hueca, a igualdad de caudal con el interior de la misma es muy inferior. Sin embargo no se pueden alcanzar valores elevados del mismo pues se llegaría a desestabilizar la membrana líquida soportada. Gráficamente se puede observar esta diferencia en la Figura 3-14, donde se han comparado dos experimentos diferentes en donde se tiene la misma velocidad lineal en la disolución de carga.

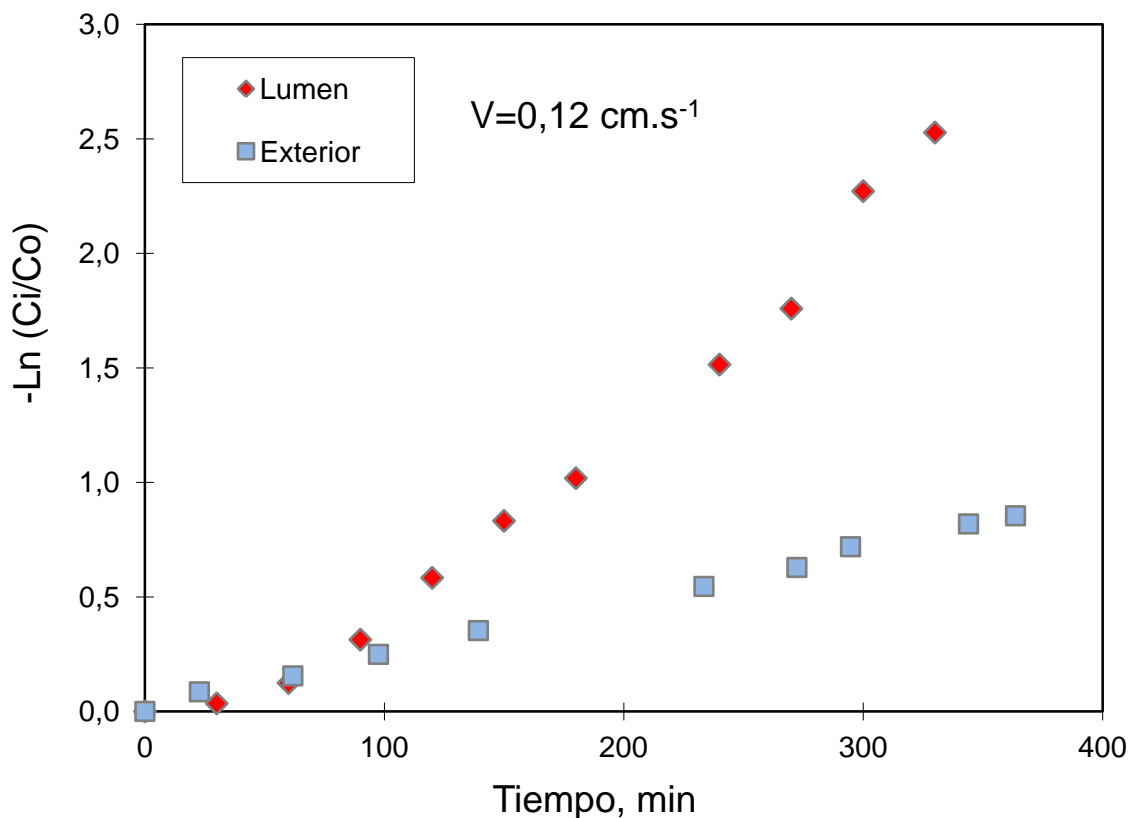


Figura 3-14. Comparación de la variación de la concentración en la fase de carga con el tiempo en un experimento por el interior de la fibra hueca y otro por el exterior para la misma velocidad lineal. $C_{\text{inicial}} 3,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Nd}$, $\text{pH } 3$, $I=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$.

Estos datos nos indican que sería más eficaz el transporte de metal en una configuración en donde la disolución de carga se encuentre por el interior de la fibra hueca, sin embargo y como se observó en el capítulo anterior, existe la posibilidad de la aparición de un gel o precipitado en la interfase entre la disolución de carga y la membrana líquida soportada, lo que provocaría un bloqueo físico del sistema, aunque este fenómeno no se ha observado en los experimentos realizados.

3.5.1.3. Separación de lantánidos mediante membranas líquidas soportadas.

Tal como se ha visto, el transporte de metal se produce de manera muy superior cuando el experimento se realiza por el lumen de la fibra hueca. Sin embargo para la separación de metales tiene mayores posibilidades la realización de un proceso en el cual se pase el metal por el exterior de la fibra hueca y se obtengan los metales por el interior de la misma. Debido al pequeño grosor de la fibra, si aparece un precipitado en la interfase entre la disolución de carga y la membrana líquida soportada como

ocurrió en el estudio de la cinética de la extracción, éste provocaría un bloqueo físico del sistema. Para estudiar la separación intergrupos, se escogieron dos metales representativos de los dos grupos indicados de los lantánidos como son el neodimio para los ligeros y el holmio para los pesados. La separación se realizó con la fase de carga a pH 3 para el cual se obtiene la extracción total en ambos casos. Como fase receptora se utilizó una disolución de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, para maximizar la separación, aprovechando que los complejos D2EHPA-Ho son más estables en fase orgánica que los análogos de D2EHPA-Nd. Se utilizó una disolución de D2EHPA 1 mol.dm^{-3} en queroseno como fase membrana. Esta membrana tiene capacidad suficiente para acumular el metal sin llegar a la saturación de la membrana bajo las condiciones indicadas. En este experimento se siguió la concentración de metal en disolución de manera distinta a los casos anteriores puesto que ahora se dispone de dos metales que darían una señal suma de ambos en el sistema FIA, por ello se escogió como sistema de medida un sistema HPLC, que se describe en el capítulo 5. Esta metodología permite discriminar el análisis de ambos metales. Para estos experimentos no se utilizó la técnica de ICP-AES pues entonces se necesitaría un mayor volumen de muestra para poder analizar la concentración, lo que provocaría una variación sustancial del volumen final, ya que el sistema está funcionando varias horas. Por ello se toman $0,5 \text{ cm}^3$ para cada punto, más que suficiente para poder analizar la concentración de ambos metales en la muestra por HPLC.

En la Figura 3-15 se sigue la evolución de la concentración de metal en la disolución de carga observándose que no hay diferencia en el proceso de extracción de los dos metales, ambos siguen una evolución parecida, siendo incluso algo más rápida para el caso del holmio, ya que la constante de reparto es mejor para este que para el neodimio.

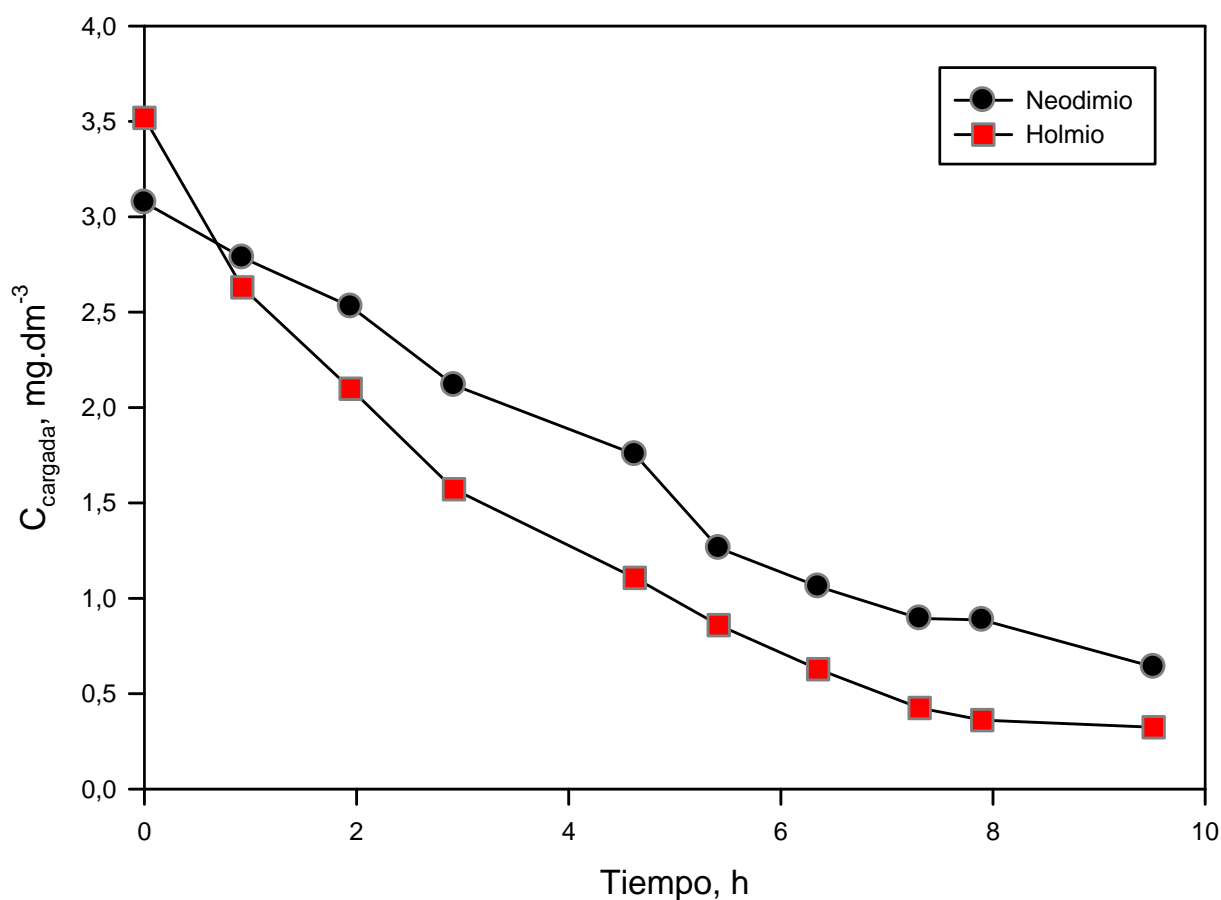


Figura 3-15. Evolución de la concentración de metal en la disolución de carga. $C_{inicial}$ 3,1 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Nd, 3,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Ho, pH 3, $I=$ 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_3 . Membrana líquida D2EHPA 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en queroseno.

Cuando se sigue la evolución de la concentración en la disolución receptora, el comportamiento de los metales se diferencia claramente, no produciéndose la aparición de holmio en la misma. El sistema se dejó funcionando por más de 35 horas sin observar la presencia de holmio en la disolución receptora. Este hecho se puede ver en la Figura 3-16. Lo que demuestra que el metal se acumula en la membrana con el tiempo, y esta forma de operar permite la separación entre ambos metales.

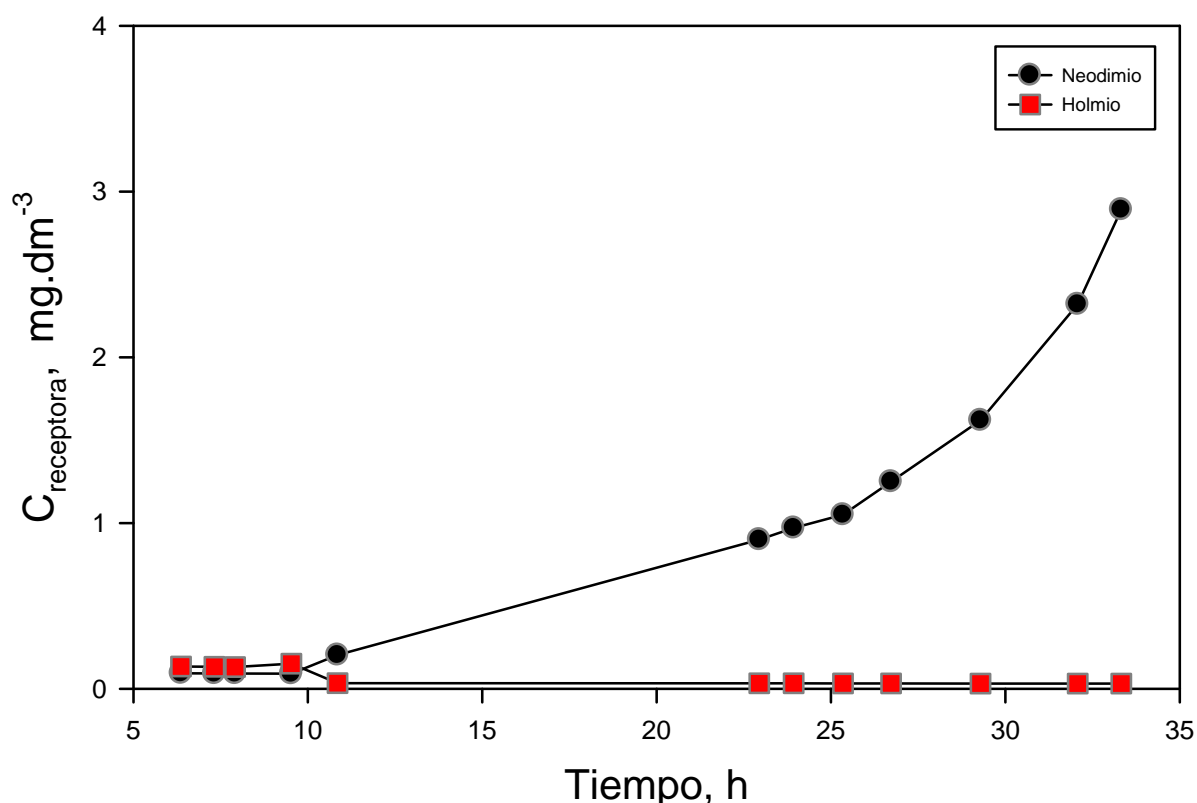


Figura 3-16. Evolución de la concentración de metal en la disolución receptora. C_{inicial} $3,1 \text{ mg.dm}^{-3}$ Nd, $3,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ Ho, pH 3 $I = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaNO_3 . Membrana líquida D2EHPA 1 mol.dm^{-3} en queroseno.

Para extraer el holmio de la membrana se tendría que aumentar la concentración de ácido hasta al menos $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Visto los resultados obtenidos con el sistema, se pensó en utilizar esta capacidad de discernir entre metales para construir un sistema de análisis en continuo que permitiera su concentración y separación en un tiempo razonable. Este objetivo se desarrolla en el capítulo siguiente.

Bajo estas condiciones, se consigue separar eficazmente los dos metales utilizando un extractante no selectivo como es el caso del D2EHPA. De esta forma, el proceso en la membrana líquida soportada puede modificar la selectividad de un proceso de separación. Por otra parte se ha demostrado que la membrana líquida soportada es lo suficientemente estable, después de estar operando más de un día completo bajo las condiciones indicadas.

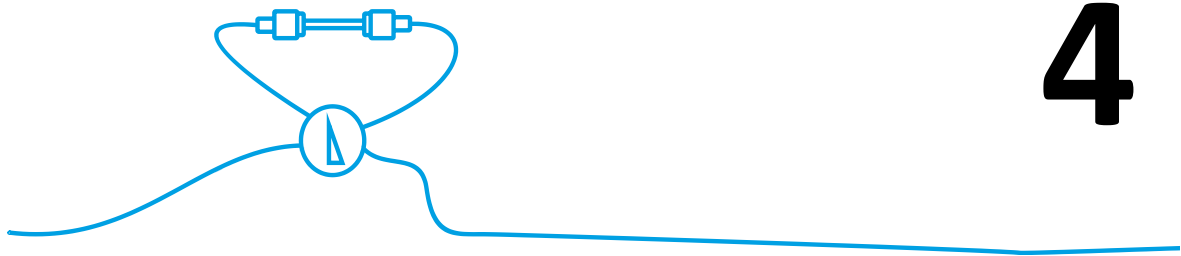
3.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Mackay, K.M., Mackay, R.A., "Introduction to Modern Inorganic Chemistry", 4ª edición, Blackie & Son limited, Londres, Reino Unido, 1991.
- ² Harada, T., Smutz, M., Bautista, R.G., "Characterization of iron and rare-earth polymers of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid", *J. Chem. Eng. Data*, **17** (2), 203-204, 1972. DOI: 10.1021/je60053a052.
- ³ Tang, J., Wai, C.M., "Transport of trivalent lanthanides through a surfactant membrane containing an ionizable macrocyclic polyether", *J. Membrane Sci.*, **46**(2-3), 349-356, 1989. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80345-2.
- ⁴ Milanova, M., Horozov, T., Nikolov, A., et al, "On the Liquid Membrane Extraction of Lanthanum and Neodymium", *Sep. Sci. Technol.*, **28**(8), 1641-1646, 1993. DOI: 10.1080/01496399308018063.
- ⁵ Nakashio, F., Goto, M., Kubota, F., "Separation of rare earth metals utilizing oil-water interface in liquid-liquid extraction", en Shallcross, D.C., Paimin, R., Prvdic, L.M. editores, "Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. ISEC'96", **1**, 523-528, Melbourne, Australia, 1996.
- ⁶ Sugiura, M. Kikkawa, M., Urita, S., "Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranas", *J. Membrane Sci.*, **42** (1-2), 47-55, 1989. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82364-9.
- ⁷ Nash, K.L, "A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations", *Solv. Extr. Ion Exch.*, **11**(4), 729-768, 1993. DOI: 10.1080/07366299308918184.
- ⁸ Bartsch, R.A., Way, J.D., "Chemical separations with liquid membranes", ACS symposium series 642, Washington, EE.UU., 1996.
- ⁹ Nakamura, S., Ohashi, S., Akiba, K., "Effect of complexing agent on transport of lanthanoid elements across versatic acid liquid membrane", *Sep. Sci. Technol.*, **27** (7), 863-873, 1992. DOI: 10.1080/01496399208019730.
- ¹⁰ Kopunec, R., Ngo Manh, T., "Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **163**(1), 131-143, 1992. DOI: 10.1007/BF02037488.
- ¹¹ Zhu, C.Y., Izatt, R.M., "Macrocyclic-mediated separation of Eu²⁺ from trivalent lanthanide cations in a modified thin-sheet-supported liquid membrane system", *J. Membrane Sci.*, **50** (3), 319-324, 1990. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80628-6.

- ¹² Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., et al., "Carrier-mediated transport of rare earth ions through supported liquid membranes", *Sep. Sci. Technol.*, **24** (9-10), 685-696, 1989. DOI: 10.1080/01496398908049801.
- ¹³ Nakamura, S., Akiba, K., "Transport of europium(III) through supported liquid membrane containing diisodecylphosphoric acid", *Sep. Sci. Technol.*, **24**(9-10), 673-683, 1989. DOI: 10.1080/01496398908049800.
- ¹⁴ Saito, T., "Selective Transport of Alkali and Alkaline Earth Metallic Ions through a Supported Liquid Membrane Containing Tripentyl Phosphate as a Carrier" *Sep. Sci. Technol.*, **28** (8), 1629-1640, 1993. DOI: 10.1080/01496399308018062.
- ¹⁵ Kopunec, R., Ngo Manh, T., "Carrier-mediated transport of yttrium (III) through a supported liquid membrane containing TOPO in n-dodecano", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **155** (5), 311-323, 1991. DOI: 10.1007/BF02163878.
- ¹⁶ Yoshizuka, K., Sakamoto, Y., Baba, Y., et al, "Solvent extraction of holmium and yttrium with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid", *In. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1372-1378, 1992. DOI: 10.1021/ie00005a018.
- ¹⁷ Kopunec, R, Benitez, J.C., "Extraction of rare earth elements with organophosphorus extractants as carriers in supported liquid membranes", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **150** (2), 269-280, 1991. DOI: 10.1007/BF0235312PB.
- ¹⁸ Gill, J.S., Marwah, U.R., Misra, B.M., "Transport of Samarium(III) and Uranium(VI) across a Silicone-Supported Liquid Membrane Using Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid and Tributyl Phosphate as Mobile Carriers", *Sep. Sci. Technol.*, **29**(2), 193-203, 1994. DOI: 10.1080/01496399408002477.
- ¹⁹ Danesi, P.R., Horwitz, E.P., Rickert, P., "Transport of Eu³⁺ through a Bis(2-ethylhexyl)-phosphoric Acid, n-Dodecane Solid Supported Liquid Membrane", *Sep. Sci. Technol.*, **17**(9), 1183-1192, 1982. DOI: 10.1080/01496398208060282.
- ²⁰ Hirashima, Y., Kohri, S., Adachi, G., "Transport of lanthanoids through liquid membranes containing D2EHPA as a carrier", en Sekine, T. Editor, "Solvent Extraction 1990, Proc. Intl. Solvent Extr. Conf. ISEC'90", p. 1499, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1992.
- ²¹ Kataoka, T., Nishiki, T., Muto, A., et al., "Permeation of Lanthanum through Supported Liquid Membranes", *Sep. Sci. Technol.*, **30**(4), 621-636, 1995. DOI: 10.1080/01496399508225613.
- ²² Ngo Manh, T., Kopunec, R., "Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **163**(1), 145-153, 1992. DOI: 10.1007/BF02037488.
- ²³ Novikov, A.P., Myasoedov, B.F., "Separation of trivalent europium, terbium, americium and curium by a supported liquid membrane impregnated with di-(2-

ethylhexyl)phosphoric acid", *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**(1), 117-127, 1987. DOI: 10.1080/07366298708918557.

- ²⁴ Cassidy, R.M., Miller, F.C., Knight, C.H., et al., "Evaluation of dynamic ion exchanger for the isolation of metal ions for characterization by mass and α -spectrometry", *Anal. Chem.*, **58** (7), 1389-1394, 1986. DOI: 10.1021/ac00298a027.
- ²⁵ Huber, J.F.K., Jonker, K.M., Poppe, H., "Optimal design of tubular and packed-bed homogeneous flow chemical reactors for column liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **52** (1), 2-9, 1980. DOI: 10.1021/ac50051a003.
- ²⁶ Moreno, C., "Discriminación de Metales de Alto Valor Añadido Mediante Membranas Líquidas, Caracterización Física y Termodinámica de Sistemas de Bombeo Selectivo de Tierras Raras", Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Cerdanyola del Valles, Barcelona, España, 1995.
- ²⁷ Preston, J.S., du Preez, A.C., "The solvent extraction of cobalt, nickel, zinc, copper, calcium, magnesium, and the rare-earth metals by organophosphorus acids", report nº M378, Randburg, Sudáfrica, 1988.
- ²⁸ Kopunec, R., Ngo Manh, T., "Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes" *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **170** (1), 51-66, 1993. DOI: 10.1007/BF02134576.
- ²⁹ Doležal, J., Moreno, C., Hrdlička, A., Valiente, M., "Selective transport of lanthanides through supported liquid membranes containing non-selective extractant, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, as a carrier", *J. Membrane Sci.*, **168** (1-2), 175-181, 2000. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00311-7.
- ³⁰ Danesi, P.R., "A simplified model for the coupled transport of metal ions through hollow-fiber supported liquid membranes", *J. Membrane Sci.*, **20** (3), 231-248, 1984. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82001-3.
- ³¹ Danesi, P.R., "Separation of metal species by supported liquid membranes", *Sep. Sci. Technol.*, **19** (11-12), 857-864, 1984. DOI: 10.1080/01496398408068598.



4

SISTEMA CONCENTRADOR PARA LA
DETERMINACIÓN EN LÍNEA DE BAJAS
CONCENTRACIONES DE NEODIMIO.

4. Sistema concentrador para la determinación en línea de bajas concentraciones de neodimio

4.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas en un laboratorio analítico ha sido siempre el tratamiento previo de las muestras. Las técnicas de separación líquido-líquido han demostrado desde un principio que son muy útiles a la hora de conseguir concentrar una muestra, a la vez que se realiza un cambio de la matriz.¹ Por otra parte estas técnicas se han caracterizado siempre por ser un trabajo tedioso por cuanto requieren la manipulación de grandes volúmenes de muestra y de disolución orgánica, con extractantes, la mayoría de las veces de elevado precio. Por otra parte la técnica suele necesitar un largo tiempo hasta que en los embudos de decantación se rompa la emulsión formada y se obtenga una separación nítida de las fases. Además provocan la liberación de gases provenientes de los disolventes orgánicos, la mayoría de los cuales son considerados tóxicos.²

Los primeros intentos para automatizar la manipulación de las muestras, se dirigieron en simular el trabajo humano a través de una serie de robotizaciones, pero sin cambiar el concepto original del trabajo con disoluciones. Esta fue una aproximación que nunca llegó a demostrar una eficiencia económica y de trabajo, lo que originó que no fuera aceptada en la mayoría de laboratorios.³ Un paso muy importante fue la introducción del análisis en flujo en continuo por Skeggs⁴ en 1957, que sin abandonar la idea del análisis en equilibrio, separaba las muestras por burbujas de aire. Este sistema está muy ligado al concepto de las técnicas en discontinuo. La segunda revolución vino de la mano de Ruzicka y Hansen,⁵ a mediados de los años 70 del siglo veinte, con la introducción de los sistemas de análisis cinéticos en continuo a un tiempo fijo. Los sistemas FIA se mostraron desde un principio como una técnica muy potente para realizar análisis en serie y a la vez para realizar separaciones en continuo. Por otro lado los primeros sistemas de separación usados se basaron en las técnicas de diálisis y extracción con disolventes, seguidas de difusión de gas, intercambio iónico y electrodeposición.⁶ El uso de las técnicas de inyección en flujo para la preconcentración y la precipitación en línea se introdujeron mucho más tarde. La

mayoría de estos procesos de separación han sufrido un considerable avance desde su introducción.

Las primeras técnicas de extracción líquido-líquido implementadas en FIA⁷ necesitaban de la utilización de segmentadores y separadores de las fases acuosa y orgánica, intercalados en el canal de muestra, una vez realizado el proceso de extracción.

Se han multiplicado los ejemplos en los que se han asociado diversos procesos de separación en continuo con métodos FIA,⁸ consiguiendo una mejora sustancial en la automatización del análisis. Estos métodos se clasifican según la naturaleza de las interfaces que están involucradas (líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, sólido-líquido).

Las membranas líquidas soportadas evitan que se tengan que usar dispositivos separadores de fases que segmenten el flujo, lo que facilita todavía más el trabajo en el sistema FIA, a la vez que posibilita utilizar tubos para las bombas peristálticas de polímeros comunes al resto de técnicas, pues no se produce un contacto de estos con la fase orgánica al estar retenida en una membrana polimérica.

Los métodos de preconcentración suelen aparecer en la bibliografía en los últimos años.^{9,10} Normalmente estos sistemas se basan en resinas de intercambio iónico y necesitan un método analítico de señal transiente para la determinación en línea.

Una de las técnicas de preconcentración y análisis más empleadas para determinar concentraciones bajas de lantánidos han sido las cromatográficas.¹¹ Estos métodos suelen utilizar una fase estacionaria no selectiva y se suele conseguir la separación a través de la utilización de compuestos que complejan a los metales o la elución selectiva de los mismos. Pero no se consiguen valores elevados de preconcentración debido a las limitaciones en la capacidad de carga de la fase estacionaria. Para paliar este problema se suele incidir en la sensibilidad del instrumental empleado y se pueden por tanto utilizar técnicas muy sensibles que por sí mismas ya son capaces de detectar cantidades muy bajas de lantánidos.¹²

Las membranas líquidas soportadas han atraído la atención como métodos efectivos para la separación selectiva y la concentración de metales de disoluciones diluidas. Algunos estudios relativos a la separación de lantánidos y actínidos se han llevado a cabo en sistemas con membranas líquidas soportadas.^{13,14}

En el presente trabajo, se han unido las técnicas de separación con disolventes, utilizando solo una de las caras de la membrana líquida soportada, con las técnicas de análisis por inyección en flujo, lo que permite utilizar una instrumentación sencilla, y a la vez alcanzar límites de detección muy bajos.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Reactivos y disoluciones

4.2.1.1. Reactivos y materiales

- Nitrato de Neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [16454-60-7]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato de Samario ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [13759-83-6]); sólido, P, Fluka (Suiza).
- Óxido de Terbio (Tb_2O_3 , CAS [12036-41-8]), Óxido de Holmio (Ho_2O_3 , CAS [12055-62-8]), Óxido de Tulio (Tm_2O_3 , CAS [12036-44-1]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato Sódico (NaNO_3 , CAS [7631-99-4]); sólido, PA, Panreac (España).
- Ácido Nítrico (HNO_3 , CAS[7697-37-2]); 65% PA, Panreac (España).
- Hidróxido Sódico (NaOH , CAS[1310-73-2]); sólido, 98%, Panreac (España).
- Ácido Etilendiaminotetraacético, sal disódica (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CAS [6381-92-6]); sólido, PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo (PbCl_2 , CAS [7758-95-4]); sólido, 97%, PA, Panreac (España).
- Biftalato Potásico ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, CAS [877-24-7]); sólido, PA, Panreac (España).
- Fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, CAS [77-09-8]); sólido, PA, Merck (Alemania).
- Amoníaco (NH_4OH , CAS [7664-41-7]); PA, Panreac (España).
- Formiato Sódico (CHNaO_2 , CAS [141-53-7]); sólido. PA, Fluka (Suiza).
- Ácido di-2etilhexilfosfórico (D2EHPA, $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$, CAS [298-07-7]); 97%, PA, Carlo Erba (Italia).
- Queroseno (*low odor*, CAS [8008-20-6]); Aldrich (Suiza).
- Arsenazo III (2,7-bis(o-arsonofenilazo)-1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfonato sódico, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$, CAS [1668-00-4]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Naranja de Xilenol ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}\text{NSNa}_4$, CAS [1611-35-4]); sólido, PA, Panreac (España).

- Fibra microporosa hidrofóbica de polipropileno Accurel (Q3/2) r/pp, tamaño nominal de poro 0,2 μm , de diámetro interno 600 μm y grosor de pared de 200 μm , 75% ϵ , Akzo, Enka AG (Alemania).
- Módulo de vidrio y PVDF que contiene 4 fibras huecas, de fabricación propia.

4.2.1.2. Disoluciones

- Disoluciones madre de cada elemento lantánido en estudio de concentración 2,5 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, a partir de las cantidades apropiadas de nitratos de lantánidos en ácido nítrico 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. En el caso de los óxidos de lantánido más pesados, estos no se disuelven en ácido diluido, con lo cual primero se disuelven con ácido nítrico concentrado. Se toma la cantidad necesaria del ácido concentrado en la que se disuelve el óxido del elemento lantánido, para conseguir después por dilución la concentración final de ácido requerida.
- El contenido de lantánidos en estas disoluciones se determinó según se ha explicado en el capítulo 2 de la presente memoria.
- Disolución de EDTA 5 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, estandarizada según se ha explicado en el capítulo 2.
- Disolución de Fenolftaleína, 5 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ en una disolución de agua:etanol (1:1).
- Disolución reguladora de formiato sódico/ácido fórmico. Se prepara con la cantidad necesaria de formiato sódico para una concentración final de 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y se adiciona ácido nítrico 1,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ hasta alcanzar un pH de 3,15 a un volumen aproximado de 0,8 dm^3 , después se enrasa con un matraz aforado de un litro.
- Disolución del reactivo para la determinación de metal en el sistema FIA: una disolución tampón de formiato sódico/ácido fórmico preparada como se ha indicado, de concentración 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, con la cantidad de Arsenazo III necesaria para tener una concentración de $8\cdot 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Se ajusta el pH de la disolución a 3,15 empleando HNO_3 o NaOH diluido.
- Disolución de carga para una serie de experimentos: se toma la cantidad necesaria de la disolución madre para preparar suficiente cantidad de disolución, a fin de no cambiar la misma en una serie de experimentos, se ajusta el pH con HNO_3 o NaOH diluido hasta el valor deseado y se ajusta la fuerza iónica a un valor de 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ con NaNO_3 .

- Membrana líquida: disoluciones orgánicas preparadas a partir de la cantidad necesaria de extractante por pesada y enrasando hasta el volumen deseado con queroseno.

4.2.1.3. Aparatos y complementos

- Espectrofotómetro visible Pharmacia LKB-Novaspec II (Reino Unido).
- Registrador modelo Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba peristáltica Minipuls 3, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon™ para bomba peristáltica de diámetro interno 1,02 mm, Elkay (EE.UU.).
- Válvula de inyección modelo 5041, Rheodyne (EE.UU.), con tubos de PTFE de diámetro interno 0,7 mm y un bucle de inyección de un volumen interno de 30 μ l.
- Conectores de 1/16' de polipropileno de fabricación propia.
- Celda de flujo para sistemas en continuo de 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Capilares de PTFE de diámetro interno 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Registrador Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- pH-metro modelo 506, Crison (España), equipado con un electrodo combinado de vidrio Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza). El pH fue estandarizado con tampones estándar de pH 4,0 y 7,0, Crison (España).

4.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

4.3.1. Análisis por inyección en flujo (FIA).

La técnica de análisis FIA utilizada se describirá con detalle en el capítulo 5. Se basa en la reacción colorimétrica del Arsenazo III con los elementos lantánidos a pH 3,15. En esta parte del presente trabajo se ha utilizado un sistema parecido al capítulo anterior, donde se ha insertado en el bucle de inyección el módulo de fibra hueca, de tal manera que se puede obtener en línea la concentración del metal y proceder a su análisis siguiendo las técnicas cinéticas de análisis.

4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La concentración de metal se analizó en línea utilizando el método espectrofotométrico FIA, descrito anteriormente, en el cual se ha insertado el módulo de membrana líquida soportada en fibra hueca. En la Figura 4-1 se muestra un esquema del mismo.

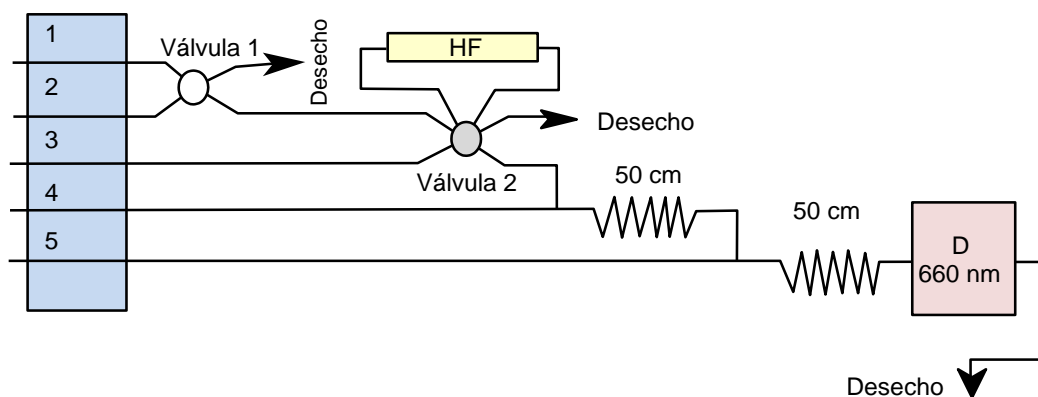


Figura 4-1. Esquema del sistema HFM-FIA utilizado. Canales, 1: muestra, 2: NaNO_3 , 3: HNO_3 , 4: tampón, 5: reactivo. 1,2,3 y 4 a un caudal de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y 5 a $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Para impulsar el sistema se utilizó una bomba peristáltica de ocho canales, capaz de proporcionar el flujo requerido de las disoluciones de tampón, reactivo y muestra. El montaje consiste en una válvula de dos vías en la cual se ha insertado en el bucle de la misma el módulo de membrana líquida soportada en fibra hueca. Se pretende utilizar el módulo desarrollado en el capítulo anterior para separar lantánidos, pero en esta ocasión se utiliza sólo un lado de la membrana líquida soportada, no se produce traspaso de metal entre los dos lados de la fibra hueca y todas las operaciones ocurren en el mismo lado de la membrana, en este caso el lumen, consiguiendo de esta manera una extracción líquido-líquido en línea, que separa y concentra el metal simultáneamente. Mientras con la primera válvula se controla qué disolución pasa a través del módulo, controlando el tiempo en que la primera válvula está en posición de carga se controla el volumen de muestra que se utiliza para cada inyección. El valor típico fue de 4 minutos. Como se puede controlar el caudal que pasa por el módulo de forma muy precisa esto correspondería a 4 cm^3 de muestra tratada. Se realizó una calibración de los tubos y de la velocidad de la bomba peristáltica utilizada encontrando una relación lineal perfecta, tal y como se muestra en la Figura 4-2.

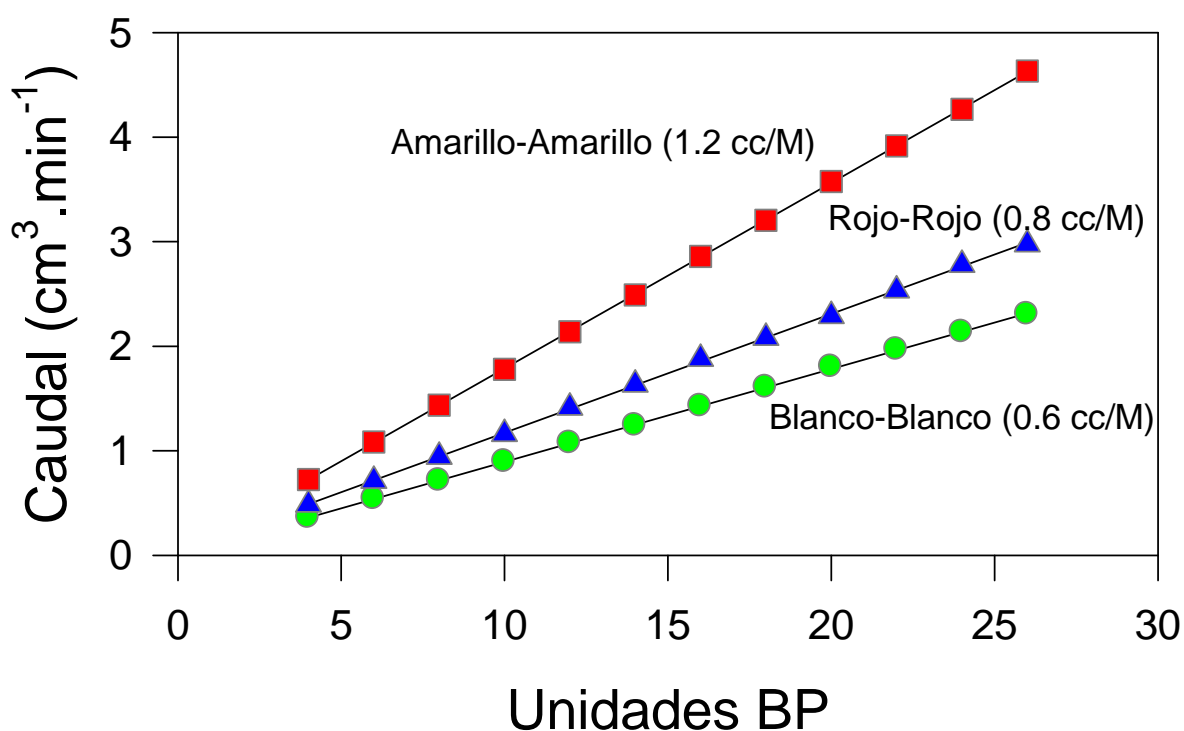


Figura 4-2. Calibración de la bomba peristáltica utilizada con el sistema. La bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 utiliza unas unidades propias denominadas BP. En cada línea se indica la denominación de los tubos para bomba peristáltica utilizados.

Mientras por el resto del sistema FIA pasa disolución receptora, que en este caso fue de concentración $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, la muestra no retenida pasa a la botella de desecho, con lo cual no se produce una contaminación en el sistema de determinación. Cuando la primera válvula se cambia a la posición de inyección, a través del módulo de fibra hueca pasa disolución de NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH3 (disolución de carga sin metal) para eliminar el resto de muestra sin absorber. En este momento, la segunda válvula se cambia a posición de inyección, con lo cual el metal se reextrae de la membrana líquida. La señal se sigue entonces en un registrador, al igual que se hace en un sistema FIA convencional. De esta forma se estudiaron todos los parámetros del sistema así como la influencia de distintos metales en la señal obtenida.

Como el sistema se basa en el desarrollo de color en la reacción del neodimio con el Arsenazo III a pH 3,15, se han investigado especialmente aquellos metales que por una parte pueden ser extraídos por el sistema de membrana líquida y por otra dan reacción colorimétrica con el Arsenazo III.

Previamente a la puesta en marcha del sistema se procede por separado a la carga de la membrana líquida con D2EHPA en queroseno, siguiendo el proceso descrito en el

capítulo anterior. En el presente caso se intenta evitar que se produzca transporte de metal a través la membrana líquida soportada, para ello se introducirá la muestra por el lumen de la fibra hueca, pero por el exterior circula en circuito cerrado una disolución de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a pH 3 saturada con queroseno, que inhibe el transporte. Ambas operaciones de extracción y reextracción se producen por tanto en la misma cara de la membrana líquida soportada.

4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sistema realiza una transferencia de metal sólo en la cara del lumen de la membrana líquida soportada, con lo cual todas las operaciones, tanto de extracción como la posterior reextracción, se verifican sobre la misma interfase de la membrana. Sin embargo como la concentración de la muestra es muy pequeña, la cantidad total de metal que queda retenido es también bajo y no se produce la saturación de la membrana. El metal queda retenido en la primera parte de la membrana líquida soportada y, debido a que la fuerza impulsora de este sistema químico es la diferencia de concentración de protones entre ambas partes de la misma, no se produce tal transporte sino una acumulación de complejo entre el metal y el extractante en la fase orgánica retenida en los poros de la fibra hueca (membrana líquida soportada).

4.5.1. Optimización del módulo de fibra hueca, HFM.

Debido a la característica del sistema de sólo utilizar una cara de la membrana líquida soportada, lo primero que se comprobó era si se llegaba al límite de carga de complejo extraído. Se realizó un experimento en continuo pasando todo el tiempo muestra por el sistema sin utilizar la válvula de inyección y analizando la disolución de salida del módulo de fibra hueca, de forma análoga a como se mide la dispersión en un sistema FIA.¹⁵ Se puede observar por los datos en la Figura 4-3 que dicho módulo de fibra hueca produce retención del metal en la membrana líquida. En este caso el proceso de extracción ocurre en un solo paso y no en recirculación como en el capítulo anterior, en donde se realizó una extracción de metal de un lado al otro de la membrana líquida soportada. De la muestra obtenida se retiene aproximadamente el 45% del metal que circula, y el resto pasa por el sistema sin ser retenido, seguramente porque se tiene un

flujo con un régimen laminar y no se produce la mezcla perfecta, por lo tanto, parte del metal pasa por el sistema sin llegar a entrar en contacto con la membrana líquida.

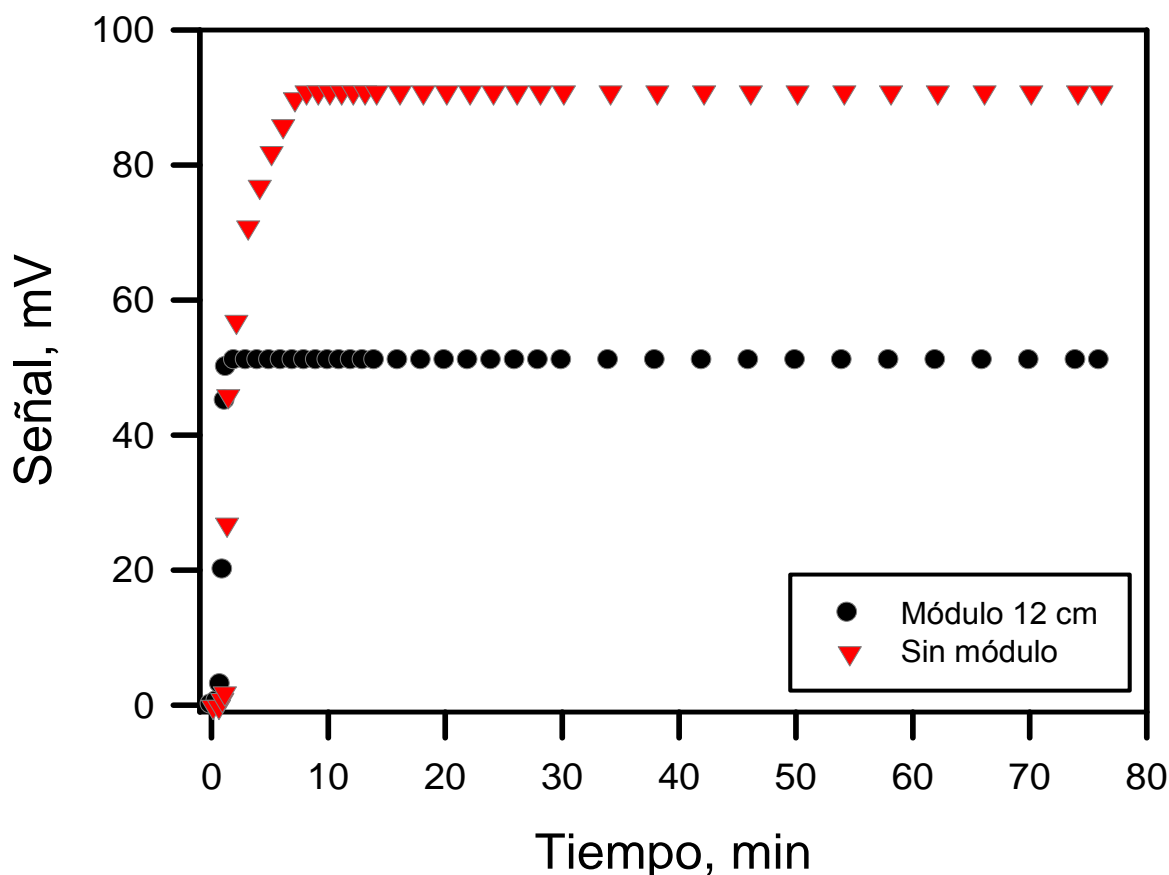


Figura 4-3. Carga en continuo del módulo de fibra hueca para encontrar la saturación del mismo. Muestra de Nd de $1,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH3, $I=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_3 . Módulo de 12 cm de largo.

Una vez comprobado que el sistema era capaz de extraer el metal de la disolución acuosa, se realizó un primer experimento sobre la capacidad de retener el metal y a la vez de reextraerlo de forma prácticamente instantánea. Para ello se utilizó una muestra diluida de neodimio a pH 3 y $I=0,1 \text{ NaNO}_3$ la cual se iba circulando por el bucle de $20 \mu\text{l}$ de la válvula de inyección del sistema FIA a la salida del módulo y se iban realizando análisis periódicos mediante las correspondientes inyecciones en el sistema FIA de determinación. Para calcular la concentración se utilizó la recta de calibrado de la Figura 4-4 entre 0 y $8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de neodimio a pH 3 $I=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_3 para evaluar la extracción y de forma análoga se realizó una recta de calibrado entre 0 y $8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de neodimio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 para la disolución receptora.

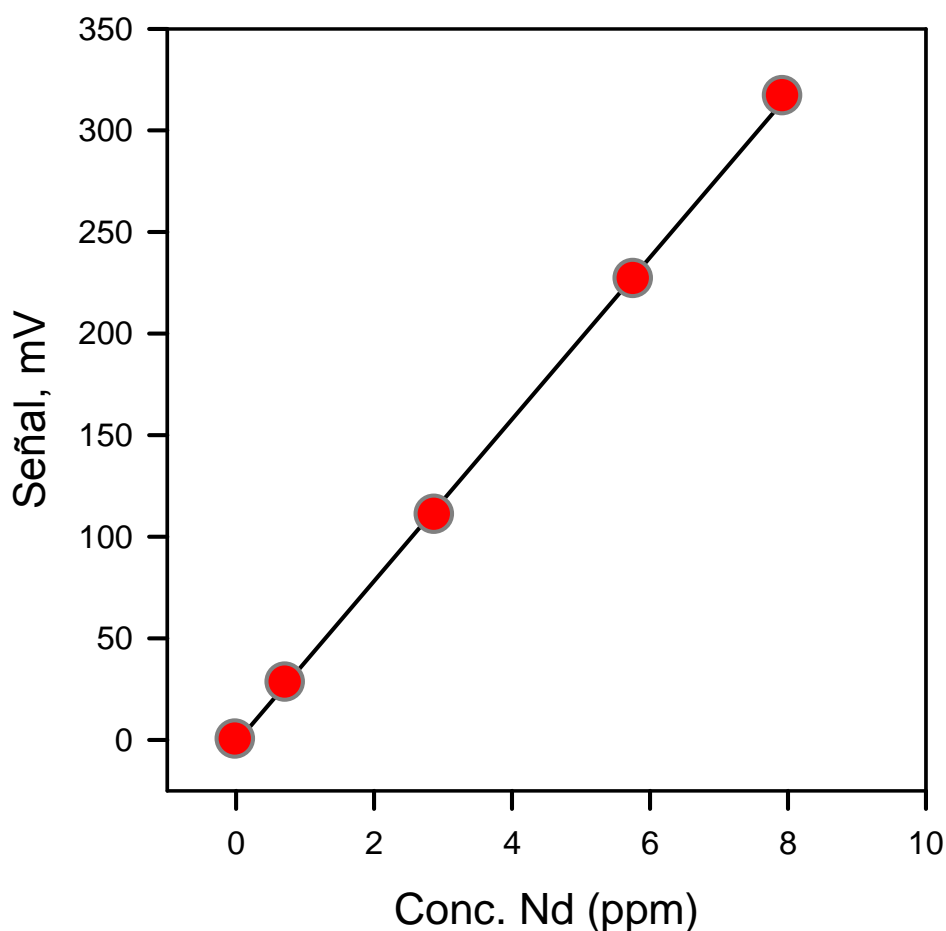


Figura 4-4. Recta de calibrado del sistema FIA utilizado en la evaluación de la capacidad del módulo. Neodimio a pH 3, $I=0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$.

De esta forma se puede ver en la Figura 4-5 como se produce la retención del metal en la membrana líquida del módulo utilizado, pues la concentración a la salida era indetectable por el sistema de análisis empleado. Después de treinta minutos se procedió a la limpieza del interior de la fibra hueca de restos de disolución de carga, con una disolución análoga a la misma pero sin metal, durante un periodo de cinco minutos. Entonces se pasa a través del interior del módulo una disolución de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ y se sigue la evolución de la concentración del eluido como se hizo anteriormente. En este caso el metal es extraído de la membrana líquida soportada rápidamente y se obtiene el análogo a un pico cromatográfico con un máximo de más de cien veces la concentración inicial de metal.

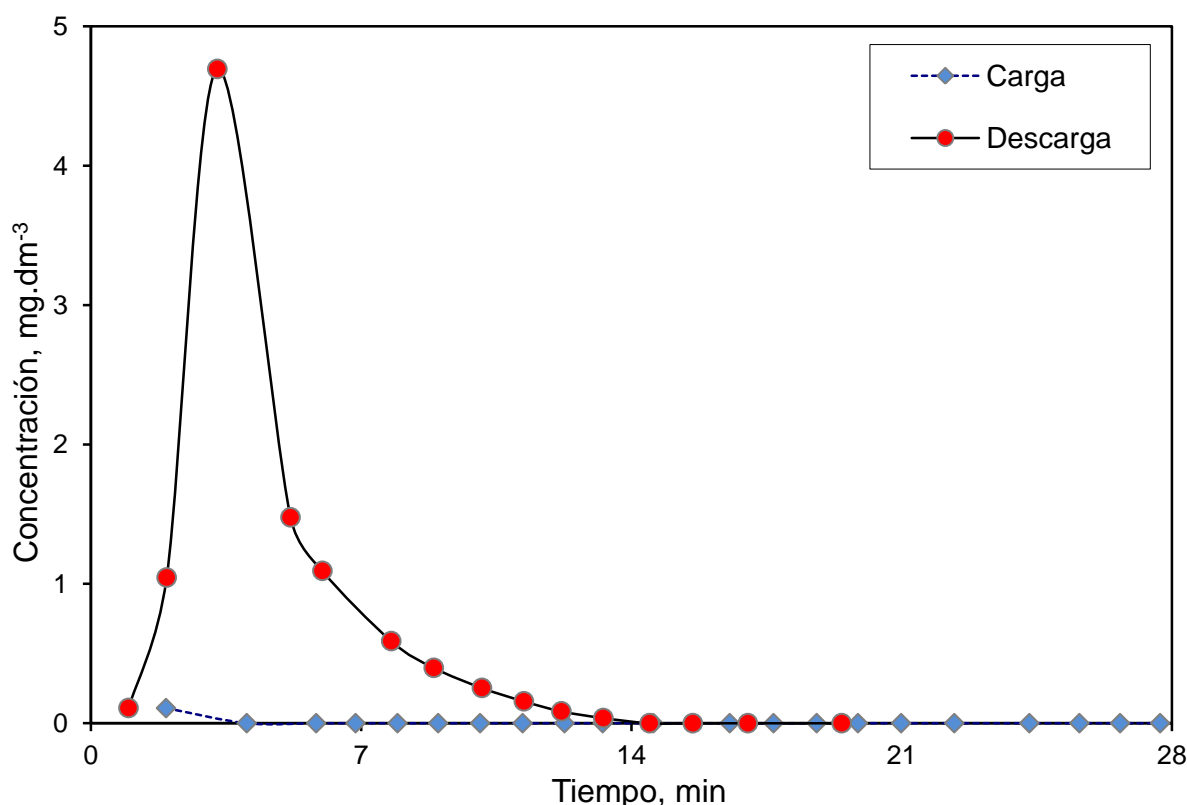


Figura 4-5. Capacidad del módulo para concentrar una muestra de metal, $C_{\text{entrada}} 0,35 \text{ mg.dm}^{-3}$ Nd pH 3 $I=0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. $C_{\text{DEHPA}} 0,25 \text{ mol.dm}^{-3}$ en queroseno. Módulo de 30 cm de largo.

4.5.2. Valor de pH de la muestra.

En estudios anteriores¹⁶ se ha descrito la influencia del pH inicial de la muestra acuosa en la extracción de lantánidos por un sistema líquido-líquido. En general se obtiene un máximo de extracción que depende del metal en cuestión. En nuestro caso, se estudió la influencia del pH tomando una muestra de una disolución de neodimio y variando el mismo entre 2 y 5, manteniendo el resto de condiciones químicas, con una membrana líquida de 1 mol.dm^{-3} D2EHPA en queroseno. El montaje del sistema fue análogo al realizado en el capítulo anterior para el estudio de los procesos de membrana líquida soportada, donde la muestra de metal pasa por el lumen de la fibra hueca, con el sistema FIA en línea con el módulo, pasando la salida del mismo por el bucle de inyección. Se observa que a pH 3 los procesos de extracción son óptimos, realizándose siempre la reextracción con ácido nítrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Por encima de este valor se produce una caída importante de la señal. Sin embargo se observa en el mismo experimento que la cantidad de metal no extraído es menor al aumentar el pH. Parece

por tanto que el pH al que se había producido la extracción del metal tiene gran influencia en los procesos de reextracción.

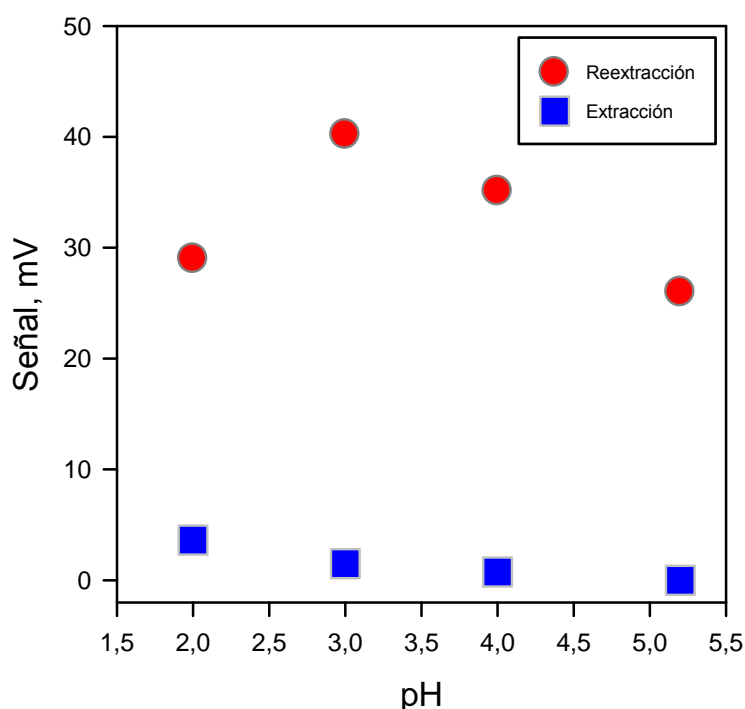


Figura 4-6. Variación de la señal con el pH de la disolución de metal, $0,36 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Nd $I=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, con un volumen de muestra utilizado de 4 cm^3 .

Debido a estos resultados, se decidió tomar el valor de pH de 3 como el óptimo para el sistema de concentración de metal.

4.5.3. Influencia de la concentración de D2EHPA en la membrana líquida soportada.

En trabajos previos se demostró la gran influencia de la concentración de D2EHPA en el transporte a través de una membrana líquida soportada en configuración laminar,¹⁷ y los mecanismos que pudieran explicar el transporte selectivo de lantánidos con D2EHPA en queroseno.¹⁸ En nuestro caso hemos estudiado la variación de la concentración de extractante en la membrana líquida soportada entre $0,25$ y $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de D2EHPA en queroseno. Para evaluar la influencia de este parámetro en el sistema preconcentrador diseñado, se toma una muestra de neodimio de baja concentración en las condiciones de la disolución de carga. Se utilizó un tiempo de carga variable en vez de variar la concentración de metal, para ver cómo se modificaba la capacidad de retener metal y se alcanzaba un valor límite en el tiempo de carga del sistema. Como el proceso de descarga se produce muy rápidamente, en realidad lo

que se hace es aumentar la cantidad total de metal en la superficie de la membrana líquida soportada. En la Figura 4-7 se recoge la respuesta del sistema, y se aprecia que conforme se aumenta la concentración de extractante, se obtiene una recta de mayor pendiente y la señal máxima del pico obtenido es mayor y más colimada.

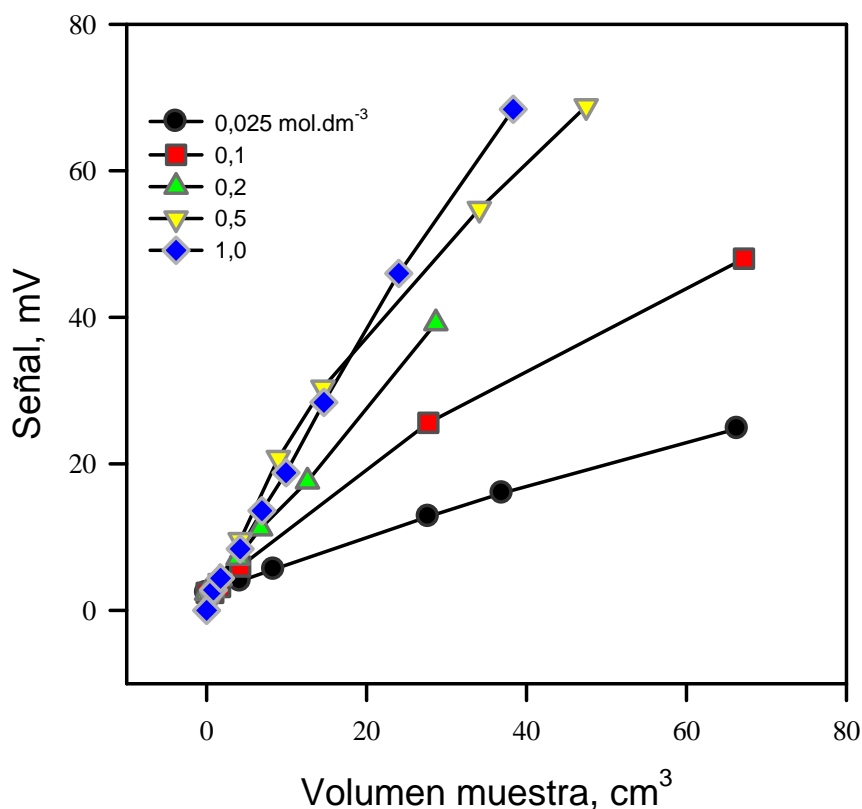


Figura 4-7. Variación de la señal con la concentración de D2EHPA y el volumen de muestra. Muestra: $0,036 \text{ mg.dm}^{-3}$ $I=0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaNO_3 , muestra a un $Q_T=1 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. Módulo de 30 cm de largo.

Las relaciones en todos los casos son lineales, aumentando la señal al aumentar la cantidad de muestra. La mayor diferencia respecto a la concentración de D2EHPA utilizada en la membrana líquida soportada es que se produce la reextracción del metal más rápido cuando la concentración de éste es superior, además de que aumenta la cantidad de metal retenido. Con lo cual con concentraciones de 1 mol.dm^{-3} se obtienen picos (en el sistema FIA) mejor resueltos, más estrechos y más altos. A partir de una concentración de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ prácticamente no se obtiene un aumento de la señal. Sin embargo, para favorecer la separación entre los lantánidos se escogió como óptima una concentración de 1 mol.dm^{-3} . Este resultado nos indicaría que al aumentar la concentración de extractante en la membrana líquida, se aumentan los lugares en la superficie de la interfase acuosa-orgánica en los cuales puede interactuar

el metal con el D2EHPA y por lo tanto esa mayor posibilidad de posiciones de contacto produce una mayor velocidad de extracción que luego se corresponde con una mayor velocidad de reextracción del metal. Esto explicaría que al aumentar la concentración de extractante se obtengan los picos cada vez más finos pues las posiciones de extracción están más próximas y se produce una menor dispersión de la muestra extraída.

4.5.4. Caudal en el módulo de fibra hueca.

El parámetro de caudal actúa en un módulo de membrana líquida soportada en configuración tubular como la agitación en el caso de un experimento con una membrana líquida soportada en forma laminar, en la que usualmente se utilizan motores equipados con palas para conseguir la agitación mecánica necesaria. En el caso de las fibras huecas se tiene que establecer un régimen de difusión laminar en el interior de la misma, pues sino de otra forma se producirían regímenes turbulentos que provocarían la inestabilidad física de la membrana líquida soportada, provocando que el disolvente orgánico sea expulsado hacia la parte exterior de la fibra hueca y por lo tanto, se tendría el cese de la actividad de la membrana líquida soportada.

Una forma de evaluar este parámetro es tomar un volumen fijo de muestra y cambiar el caudal del sistema manteniendo la concentración de D2EHPA en la membrana líquida, aunque operando de esta forma hay que asumir que el sistema tiene el mismo comportamiento cuando variamos drásticamente el volumen de muestra.

Sin embargo, debido a la configuración física del sistema, se cambia el volumen usado de muestra variando el tiempo de la posición de la válvula que se utiliza para la discriminación de la muestra a la entrada del módulo. Por lo que si se mantiene el tiempo fijo de esta válvula en la posición de carga y se aumenta el caudal, se está aumentando a la vez la cantidad de muestra que se introduce en el sistema. Por lo que la otra forma de evaluar la influencia del caudal y por lo tanto la velocidad del sistema, es observando la pendiente obtenida para un experimento dado en el cual, con una concentración de extractante en la membrana líquida, se cambia a la vez el volumen de muestra y el caudal del sistema. De esta forma se obtienen una serie de rectas de las cuales se calcula su pendiente, representando en la Figura 4-8 la variación de la misma con el caudal.

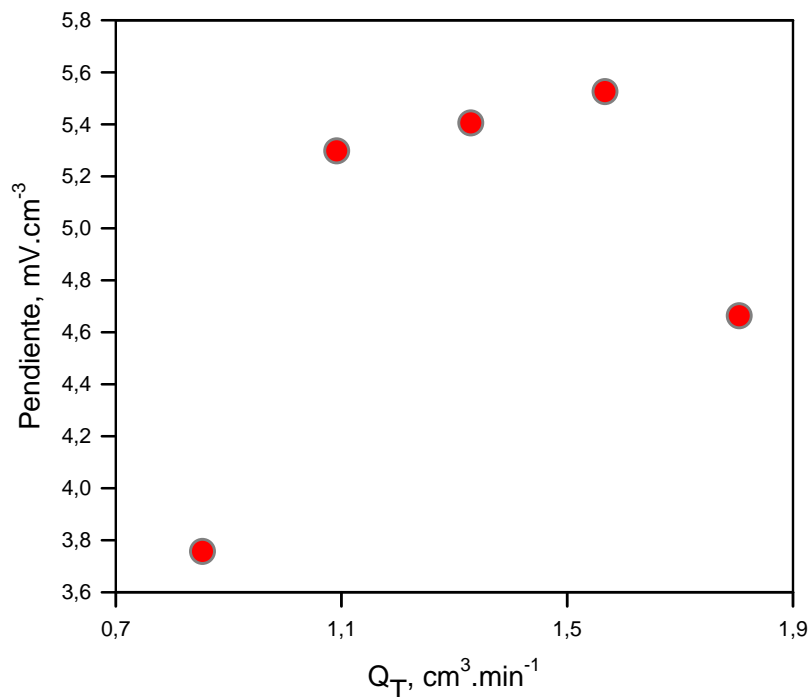


Figura 4-8. Variación de la relación entre señal obtenida y el volumen y caudal total a través del lumen del módulo. Módulo de 30cm. $C_{\text{membrana}} 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Disolución de carga: $C_{\text{entrada}} 0,84 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Nd}$, pH 3, $I=0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$.

Hay un crecimiento muy elevado de la pendiente a valores pequeños del intervalo estudiado de caudal, debido únicamente a un aumento de la agitación del sistema. Después de un valor aproximado de caudal de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ se alcanza una zona estable en la cual prácticamente no varía la pendiente con el mismo. A partir de un valor de $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ se observa una caída de la pendiente obtenida, hecho que se atribuye a una disminución del tiempo de contacto del metal con la membrana líquida soportada, debido al aumento de la velocidad lineal que en el régimen laminar, la difusión del metal disminuye la eficacia de contacto de dicho metal con la membrana líquida soportada. No se produce una sobrepresión en el sistema, pues por el lado contrario de la membrana líquida soportada recircula todo el tiempo una disolución sin metal y con la misma fuerza iónica.

4.5.5. Influencia de la longitud del módulo.

En el módulo utilizado es posible modificar su longitud y con ello cambiar la longitud de las fibras huecas empleadas. De esta forma utilizamos tres piezas de vidrio del mismo grosor y de 12, 30 y 60 cm de largo; la longitud de fibra hueca es 2,6 cm más larga que la pieza de vidrio. Para evaluar la influencia del aumento de la superficie de

la membrana líquida, se realizó una calibración del sistema con concentraciones bajas de metal y se evaluó la pendiente de la curva de calibrado del sistema como parámetro de la influencia de la longitud de la membrana líquida soportada.

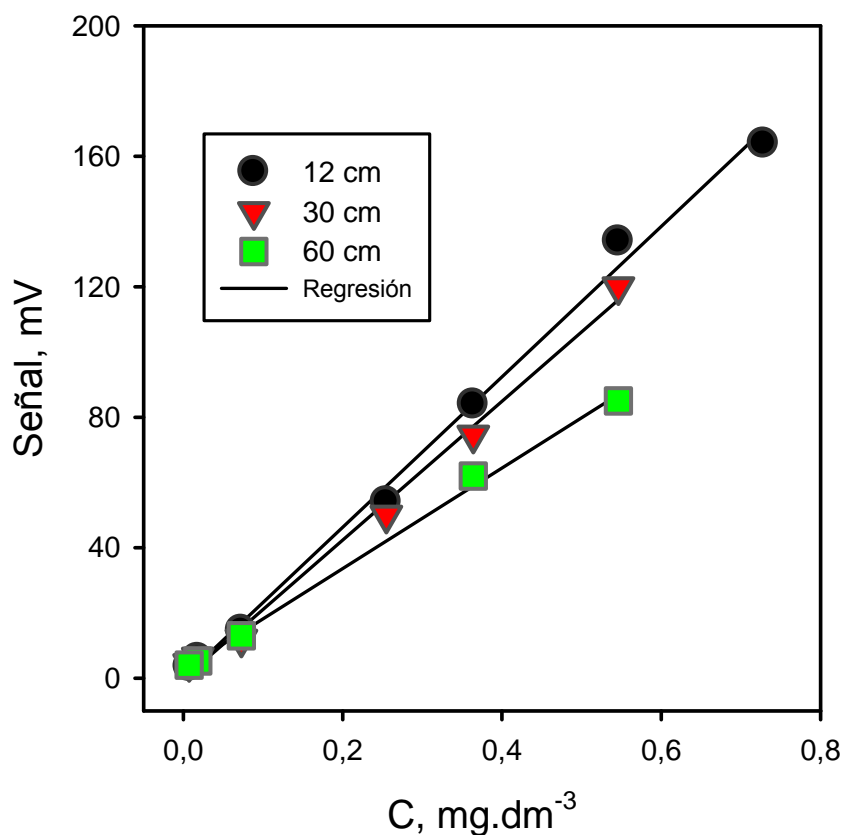


Figura 4-9. Rectas de calibrado del módulo de fibra hueca para distintas longitudes del mismo en la determinación de neodimio. $Q_T = 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Se puede observar en la Figura 4-9 cómo al aumentar la longitud del sistema disminuye la pendiente de la recta de calibrado. La explicación hay que buscarla en el aumento de la dispersión del sistema. Por lo tanto, la cantidad de metal que no es extraído no disminuye al aumentar el tamaño de la membrana líquida soportada, a pesar de que en cada caso se duplica la longitud de la anterior. Los picos que se obtienen son cada vez más anchos, con lo cual en el tiempo en que el metal está dentro del módulo se produce un aumento de la dispersión al igual que ocurre cuando en el sistema FIA se añade un tubo de reacción cada vez más largo, que disminuye la altura de pico pero no el área. En este caso se produce un aumento del área pero se observa que prácticamente no disminuye la altura del mismo y por eso las diferencias no son muy pronunciadas. Los tiempos de residencia dentro del módulo de fibra hueca son:

Longitud módulo, cm	Tiempo residencia, min.
12	0,63
30	1,57
60	3,14

Por lo tanto, se puede concluir que conforme el módulo de fibra hueca incrementa su longitud crece la retención de neodimio, a la vez que se incrementa la dispersión de la señal como ocurre en un sistema FIA convencional, tal como se verá en la optimización del sistema FIA utilizado en un próximo capítulo.

4.5.6. Calibración del sistema.

Una vez optimizadas las variables físico-químicas del sistema, se procedió a evaluar la capacidad del módulo de fibra hueca para analizar concentraciones muy bajas de metal. Es muy fácil cambiar el volumen de muestra en el sistema, pues el control es por tiempo. El límite de detección práctico del sistema de determinación FIA utilizado se encuentra en $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de neodimio y es el que utilizaremos como referencia. Tomando este valor se procede a realizar una recta de calibrado con muestras diez veces menos concentradas que en la recta de calibrado mostrada en la Figura 4-4

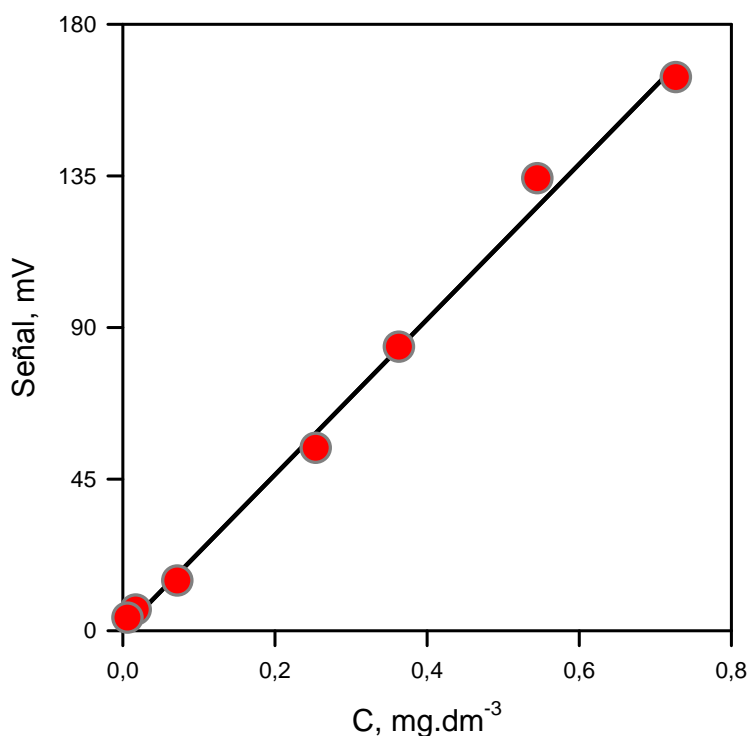


Figura 4-10. Calibración del módulo de fibra hueca, HFM, para una muestra de 3 cm^3 de neodimio, pH 3, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$. Longitud del módulo, 12 cm.

En la Figura 4-10 se puede observar como los valores que se pueden analizar son realmente bajos, dentro de un rango de medida adecuado para un sistema FIA convencional. Se utilizaron como valores óptimos del sistema una concentración de D2EHPA 1 mol.dm^{-3} y muestras de neodimio a pH 3 a un caudal de $1 \text{ cm}^3.\text{mi}^{-1}$.

Si se incrementa el volumen de muestra se pueden analizar concentraciones inferiores de neodimio tal como se ve en la Figura 4-11, donde se muestra la calibración del sistema para un intervalo cien veces inferior a la recta de calibrado del sistema convencional.

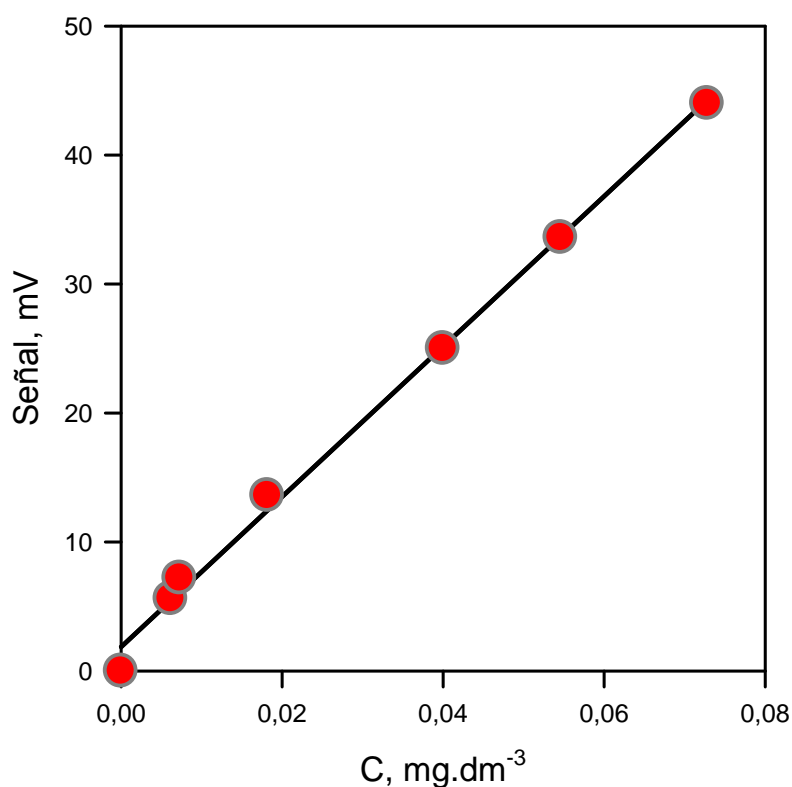


Figura 4-11. Calibración del módulo de fibra hueca, HFM, para una muestra de 7 cm^3 de neodimio, pH 3, $I = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$. Longitud del módulo, 12 cm.

De esta forma se puede variar el intervalo de concentración del sistema analítico cambiando el volumen de muestra a tratar, pudiéndose alcanzar niveles de determinación realmente bajos. Por otra parte la utilización de volúmenes cada vez más grandes lleva a disminuir significativamente la operatividad del método, pues los tiempos de tratamiento de la muestra se alargan mucho, disminuyendo significativamente el número de muestras analizadas por hora.

4.5.7. Análisis de mezclas de neodimio con otros metales.

Se analiza la influencia de una interferencia de otros metales en el sistema determinante en dos circunstancias diferentes, el caso en el que se tiene una mezcla de neodimio y otros lantánidos, y por otra, neodimio y otros metales que pueden ser extraídos también por el D2EHPA y dar señal con el Arsenazo III, al ser éste el medio elegido para medir bajas concentraciones de metal en el presente trabajo.

En el primer caso se tienen dos posibilidades a estudiar con un comportamiento químico diferente. Por una parte, elementos del grupo de lantánidos ligeros, al cual pertenece el mismo neodimio, y por otra, lantánidos pesados.

En todos los casos se analiza el comportamiento del sistema tomando una concentración constante de neodimio, a la cual se le añaden cantidades cada vez más grandes de metal interferente. Como representante del grupo de lantánidos ligeros se utilizó samario,

Así mismo se estudio la influencia de la concentración de extractante usando tres concentraciones diferentes para el D2EHPA en la membrana líquida soportada, desde 0,2 a 1 mol.dm⁻³.

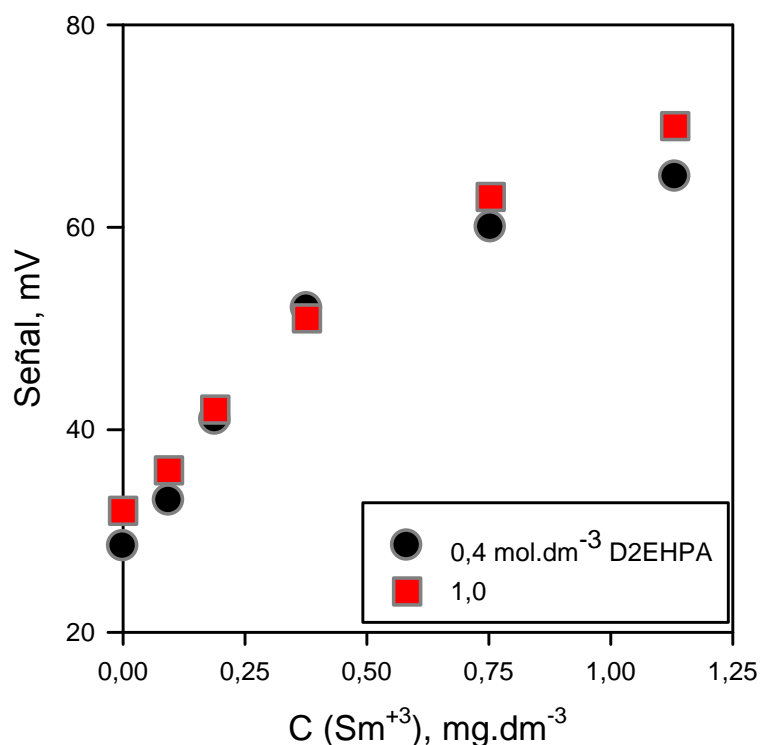


Figura 4-12. Variación de la respuesta del sistema al aumentar la concentración de samario. En todos los puntos se tiene una concentración de 0,36 mg.dm⁻³ de neodimio, pH 3, I=0,1 NaNO₃.

Se obtiene una curva, que se muestra en la Figura 4-12, que indica que hay una interferencia positiva como era de esperar con un elemento del mismo grupo del neodimio.

En el caso de un metal del subgrupo de los pesados como el holmio, los resultados son completamente diferentes. Como se había visto en el estudio de la membrana líquida soportada en el capítulo anterior, ambos son extraídos por igual, pero el holmio es retenido en la membrana y por lo tanto no aparece en el proceso de reextracción.

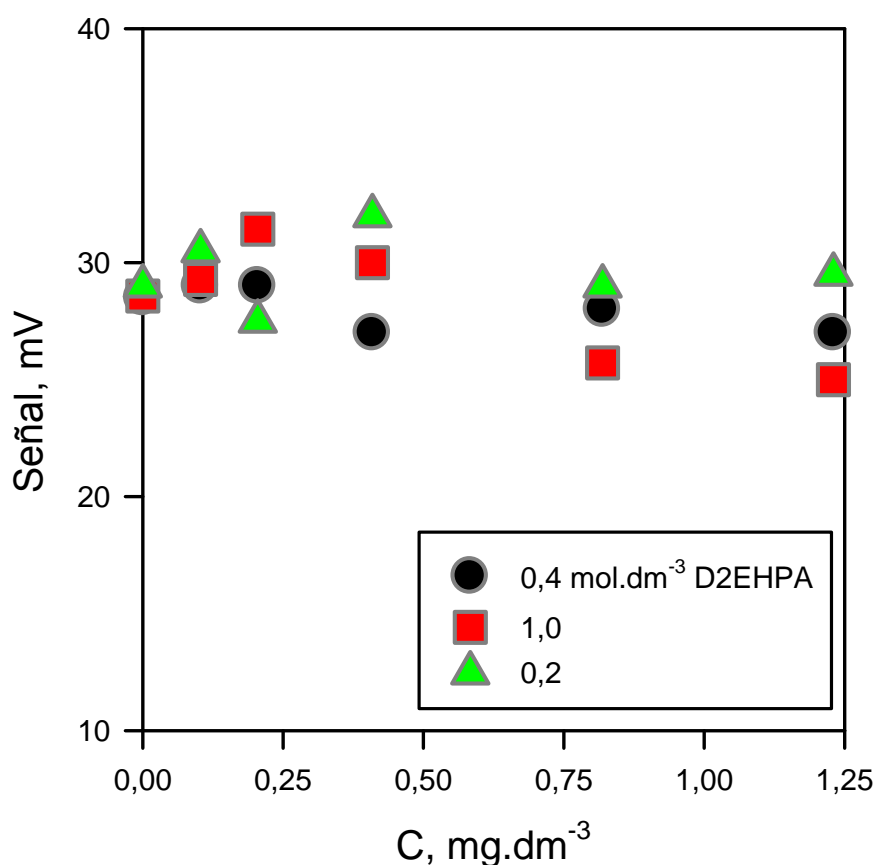


Figura 4-13. Variación de la respuesta del sistema al aumentar la concentración de holmio, en todos los puntos se tiene una concentración de $0,36 \text{ mg.dm}^{-3}$ de neodimio pH 3, $I=0,1 \text{ NaNO}_3$.

En el caso del holmio se obtiene un valor de la señal que varía respecto del inicial y que no parece mostrar ninguna tendencia tal como se ve en la Figura 4-13.

Tomando una concentración de la membrana de 1 mol.dm^{-3} D2EHPA en queroseno y un caudal de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, se comparó la respuesta del sistema como una relación con el valor inicial en el que sólo se tiene neodimio, para analizar las interferencias de los demás elementos. En la Figura 4-14 se muestra cómo para el caso de elementos

lantánidos ligeros existe una interferencia positiva, no así para el caso de elementos del grupo de los pesados como terbio, holmio y tulio.

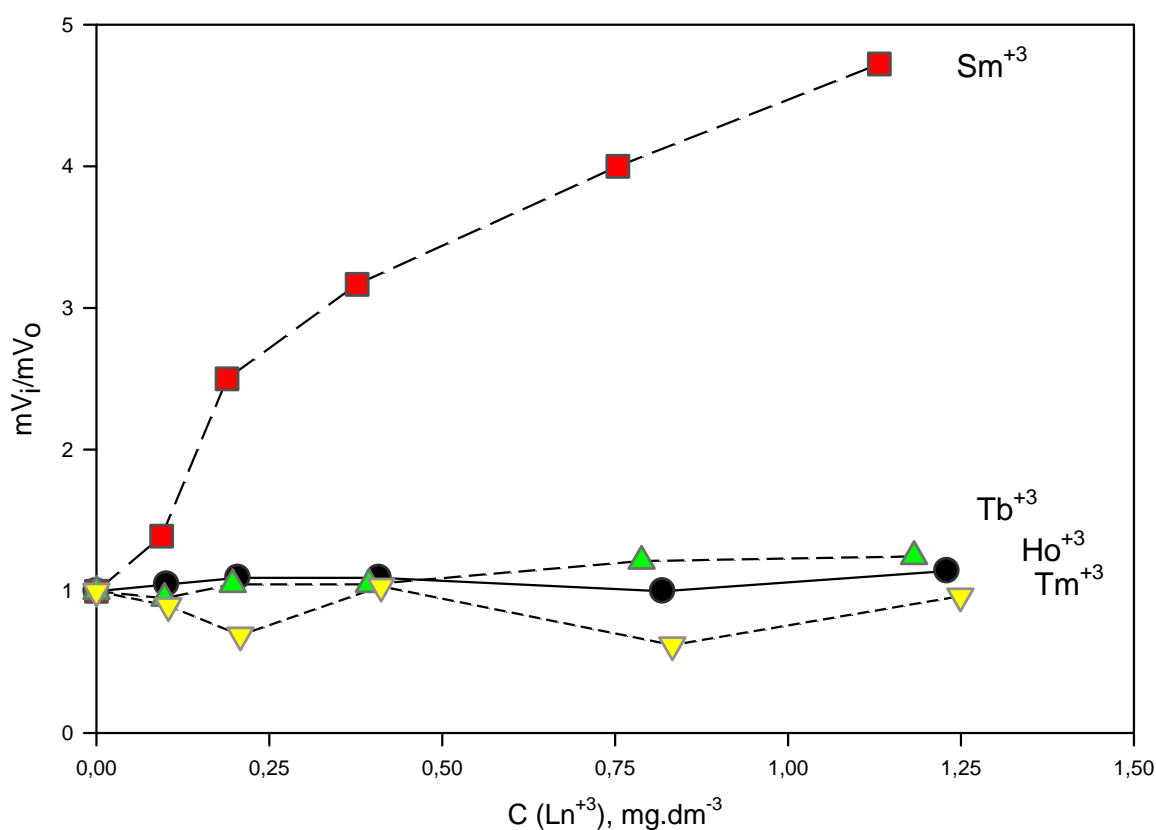


Figura 4-14. Diferencia de la señal inicial debida a la extracción de neodimio y la señal al aumentar la concentración de otros lantánidos. En cada punto se tiene una concentración de $0,36 \text{ mg.dm}^{-3}$ de neodimio pH 3, $I=0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaNO_3 . $C_{\text{membrana}} 1 \text{ mol.dm}^{-3}$ D2EHPA en queroseno.

Otro grupo importante de interferencias que se pueden dar en el análisis de neodimio con el sistema empleado, son las debidas a elementos de transición fuera del grupo de los lantánidos y otros elementos como el calcio presente en muchas muestras al ser uno de los constituyentes principales de los minerales formadores de rocas. Para evaluar la influencia de estos elementos se usó una recta de calibrado con el módulo de 12 cm de largo y se determinó el tanto por ciento de error cometido en la determinación de una muestra de neodimio, tal como se muestra en la **Figura 4-15**.

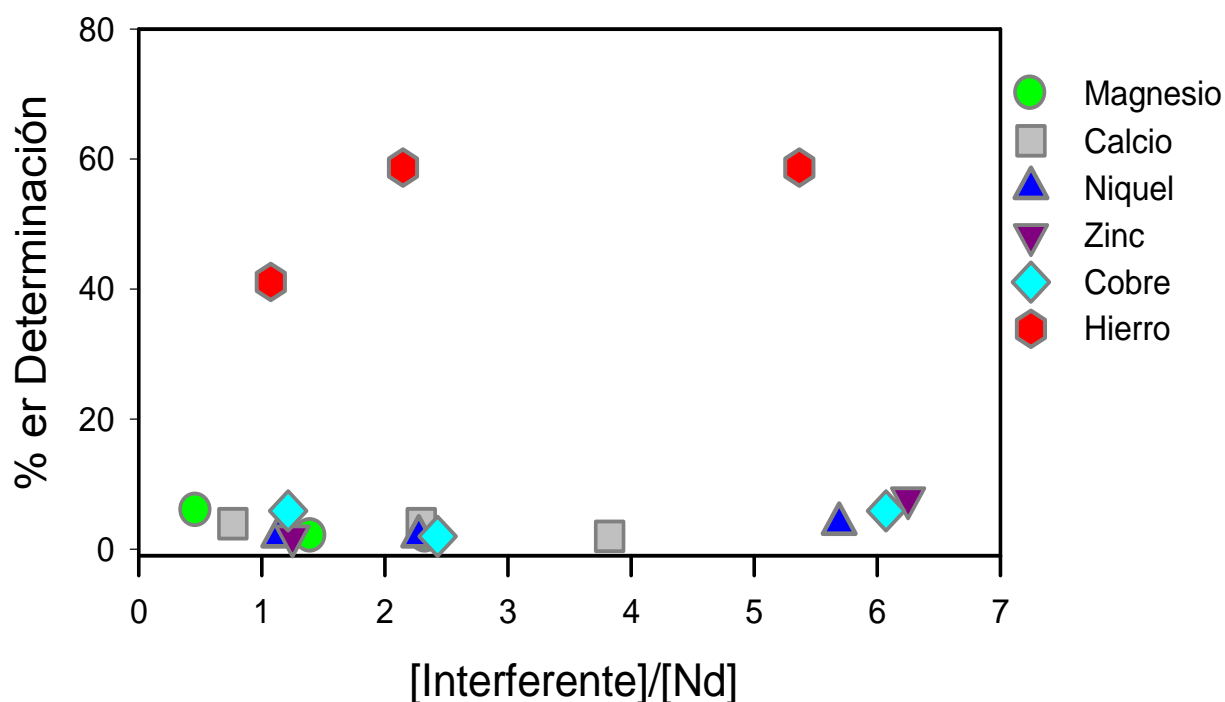


Figura 4-15. Error en la determinación de una muestra de $0,7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de neodimio, $\text{pH } 3$, $I=0,1 \text{ NaNO}_3$. Volumen muestra 4 cm^3 . En el eje de abscisas se representa la relación de metales en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. $C_{\text{membrana}} 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ D2EHPA en queroseno.

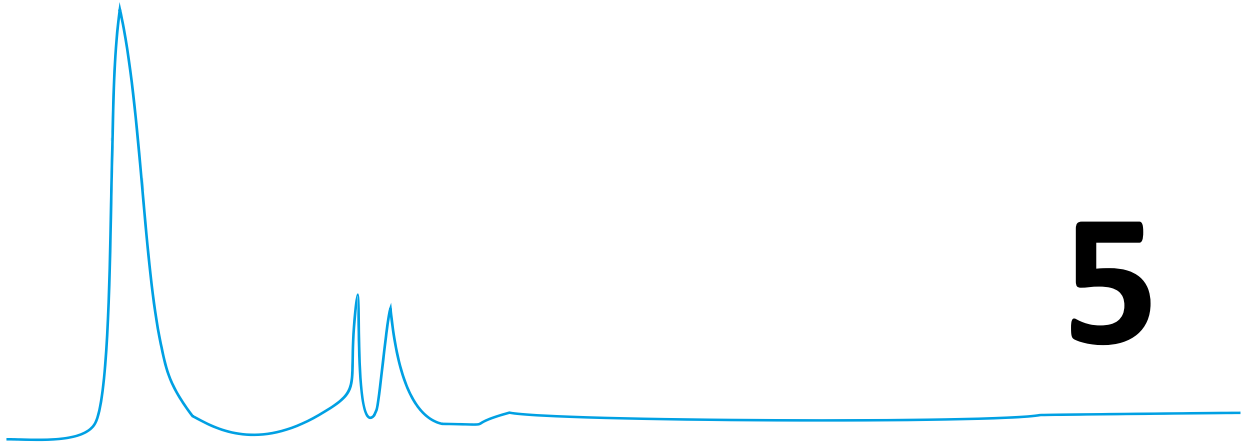
En general no se ha encontrado a ningún metal que muestre una fuerte interferencia salvo en el caso del hierro. Para evitar o reducir esta interferencia, la única solución sería enmascararlo como se suele hacer con otras técnicas de análisis.

Con el montaje diseñado es posible analizar concentraciones de lantánidos muy bajas. La instrumentación utilizada es la misma que en un sistema FIA convencional, con lo cual los costes de adquisición y mantenimiento son bajos, como principal ventaja de esta técnica, que permite a cualquier laboratorio implementarla fácilmente. Las características del sistema permiten su adecuación a cualquier otro caso concreto y se podría utilizar con otro sistema químico parecido al estudiado para lantánidos y D2EHPA.

4.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Harvey, D., *"Obtaining and preparing samples for analysis"*, "Modern Analytical Chemistry", International edition, McGraw-Hill Higher Education, EE.UU., Cap. 7, 2000.
- ² Wells, M.J.M., *"Principles of extraction and the extraction of semivolatile organics from liquids"*, "Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry", Mitra, S., John Wiley & Sons, New Jersey, EE.UU., Cap.2, 66-68, 2003.
- ³ Clark, G.D., Whitman, D.A., Christian, G.D., *"Sample handling and pretreatment using flow injection analysis"*, *Crit.Rev.Anal.Chem.*, **21** (5), 357-375, 1990. DOI: 10.1080/10408349008050849.
- ⁴ Skeggs, L.T., *"An automatic method for colorimetric analysis"*, *Am.J.Clin.Path.*, **28**, 311-22, 1957.
- ⁵ Ruzicka, J., Hansen, E.H., *"Flow-Injection Analysis"*, 2ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, EE.UU., 1988.
- ⁶ Valcarcel, M., Luque de Castro, M.D., *"Análisis por Inyección en Flujo"*, Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Córdoba, Córdoba, España, **10**, 326-357, 1984.
- ⁷ Karlberg, B., Thelander, S., *"Extraction based on the flow-injection principle : Part I. Description of the extraction system"*, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 1-7, 1978. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)83231-1.
- ⁸ Luque de Castro, M.D., Valcárcel, M., *"Coupling of continuous separation techniques with unsegmented flow systems"*, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 425-434, 1992. DOI: 10.1016/0003-2670(92)80223-T.
- ⁹ Fang, Z., *"Flow Injection Separation and Preconcentration"*, VCH editores, Weinheim, Alemania, 1993.
- ¹⁰ Vandecasteele, C., Block, C.B., *"Modern Methods for Trace Element Determination"*, John Wiley & Sons, West Sussex, Reino Unido, 1993.
- ¹¹ Robards, K., Clarke, S., Patsalides, E., *"Advances in the analytical chromatography of the lanthanides. A review"*, *Analyst*, **113**, 1757-1779, 1988. DOI : 10.1039/AN9881301757.
- ¹² Garbe-Schönberg, C.D., Bruhn, R., Michaelis, M., *"Determination of rare earth and transition elements with ICP-MS at the ng/L level in sea water after automated chelation preconcentration"*, P3-06, *European Plasma Winter Conference*, Granada, España, 1993.

- ¹³ Novikov, A., Myasedov, B.F., "Separation of trivalent europium, terbium, americium and curium by a supported liquid membrane impregnated with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid", *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**(1), 117-127, 1987. DOI: 10.1080/07366298708918557.
- ¹⁴ Kopunec, R., Ngo Manh, T.H., "Carrier-mediated transport of actinides and rare earth elements through liquid and plasticized membranes", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **183**(1), 181-204, 1994. DOI: 10.1007/BF02043132.
- ¹⁵ Valcarcel, M., Luque de Castro, M.D., "Análisis por Inyección en Flujo", Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Córdoba, Córdoba, España, **3**, 79-82, 1984.
- ¹⁶ Dolezal, J., Moreno, C., Hrdlička, A., Valiente, M., "Selective transport of lanthanides through supported liquid membranes containing non-selective extractant, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, as a carrier", *J. Membrane Sci.*, **168** (1-2), 175-181, 2000. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00311-7.
- ¹⁷ Moreno, C., Hrdlička, A., Valiente, M., "Permeation of neodymium and praseodymium through supported liquid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a carrier", *J. Membrane Sci.*, **81** (1-2), 121-126, 1993. DOI: 10.1016/0376-7388(93)85036-V.
- ¹⁸ Moreno, C., Valiente, M., "Studies on the mechanism of transport of lanthanide ions through supported liquid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as a carrier", *J. Membrane Sci.*, **155** (1), 155-162, 1999. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00308-1.



DETERMINACIÓN DE TIERRAS RARAS

5. Determinación de tierras raras

5.1. INTRODUCCIÓN

El interés por encontrar métodos sensibles para la determinación de lantánidos se ha incrementado a medida que ha aumentado el valor tecnológico de éstos.¹ La abundancia de los lantánidos en minerales, sedimentos y aguas se ha estudiado extensamente para conseguir entender mejor los procesos geológicos, puesto que su distribución en tales muestras está influida por los procesos de magma y por la sedimentación.

Muchas aplicaciones de los lantánidos requieren gran pureza, porque pequeñas impurezas pueden tener gran influencia en las propiedades de los materiales resultantes.

Los elementos lantánidos pueden presentar diferentes estados de oxidación, pero de todos ellos el único estable en medio acuoso es el ion M^{3+} . Son elementos que precipitan formando los correspondientes hidróxidos cuando el pH sube por encima de 5.

Entre los métodos más utilizados para determinar el contenido de tierras raras en una muestra se encuentran los espectrofotométricos, debido a que proporcionan ventajas tales como facilidad de manejo, rápida respuesta, bajo coste y alta sensibilidad.

En la década de 1950^{2,3} se estudió bastante la determinación de los lantánidos basándose en su propia absorción, pero estos métodos carecen de sensibilidad al poseer valores muy bajos de absorptividad molar. Métodos más sensibles se basan en la reacción con reactivos analíticos orgánicos. Los más empleados en estas determinaciones son los azo derivados del ácido cromotrópico y los reactivos tipo trifenilmetano.⁴ Son reactivos poco selectivos reaccionando de forma similar con todos los lantánidos, englobando además al itrio y al escandio. Este método se suele aplicar a la determinación de la suma de tierras raras. Los compuestos más utilizados son el Arsenazo I, el Naranja de Xilenol y el Arsenazo III, aunque también hay otros compuestos menos utilizados como el PAN (1-(2-piridylazo)-2-naftol) en micelas de octilfenol polietilenglicol éter.⁵ Por otra parte se ha intensificado el efecto de los colorantes utilizando para ello el incremento en la absorbancia provocado por la

presencia en el medio de un tensoactivo que forma micelas y donde el complejo formado entre el metal y el colorante se disuelve. Los complejos formados en medios micelares se caracterizan por poseer una elevada absorptividad molar y una mayor estabilidad en un amplio intervalo de pH.⁶ Adicionalmente se puede producir un desplazamiento batocrómico del máximo como el que produce el bromuro de cetilpiridinio (CPB) en el naranja de xilenol.^{7,8}

En nuestro trabajo sobre el transporte de lantánidos en membranas líquidas soportadas, nos hemos encontrado con la necesidad de utilizar un método rápido, que consuma poca muestra y un consumo moderado de reactivo; por ello el método escogido ha sido el análisis por inyección en flujo (FIA).

Sin embargo en el caso de muestras donde se necesite analizar individualmente los metales presentes es necesario un método selectivo y por ello se ha tenido que escoger entre otras posibilidades analíticas. En nuestro caso hemos examinado dos métodos alternativos, por una parte HPLC y por otra ICP-AES. Los métodos cromatográficos son muy sensibles y permiten el análisis de cada uno de los elementos lantánidos presentes en la muestra, pero es un método que requiere un tiempo de análisis algo excesivo. Por otra parte, los métodos basados en el ICP-AES permiten el análisis de una manera fácil, pero en nuestro caso el aparato disponible para el análisis era secuencial y por lo tanto necesitaba una cierta cantidad de muestra. Además es un método de análisis de un coste elevado por el consumo de gases que realiza.

De los sistemas de inyección FIA más utilizados destacan la utilización de los métodos espectrocópicos descritos anteriormente como el naranja de xilenol con CPB⁹ o el Azurol S con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMAB) o CPB.¹⁰

Mediante la técnica del HPLC se han estudiado infinidad de métodos acoplado la separación mediante una columna cromatográfica, con una técnica de derivación post columna que utiliza los mismos métodos colorimétricos que los utilizados con el sistema FIA.¹¹ Dentro de los métodos cromatográficos podemos encontrar no solo métodos basados en el HPLC sino también separaciones con cromatografía de gases y cromatografía supercrítica.

La técnica de ICP se ha utilizado mucho en el análisis de muestras reales tanto en rocas¹² como en aceros¹³ por la versatilidad que ofrece a la hora de tratar gran cantidad de muestras y elementos a analizar.

En el presente estudio hemos puesto a punto un sistema de análisis FIA basado en la reacción colorimétrica con Arsenazo III, al ser el que mejor comportamiento daba con muestras ácidas. Gracias a este método se pueden seguir de forma rutinaria los experimentos de transporte de lantánidos en membranas líquidas. Se ha demostrado que todos los lantánidos tienen absortividades molares parecidas y que en una muestra compleja la respuesta es la suma de todos ellos. En el caso de muestras en las que se necesite discernir los diferentes metales por separado se ha utilizado la técnica del HPLC, debido sobre todo a que ésta necesita volúmenes de muestra muy pequeños. Se ha comparado con una técnica con la que se obtienen muy buenos resultados como es el ICP-AES, comparando ambos métodos en el análisis de una serie de muestras reales de bastnasitas. Este tipo de mineral es una de las mayores fuentes naturales que se puede encontrar en la explotación de tierras raras.

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1. Reactivos y disoluciones

5.2.1.1. Reactivos

- Nitrato de Cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [10294-41-4]); sólido, PA, Carlo Erba (Italia).
- Nitrato de Lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS[10277-42-7]); sólido, PA, Merck (Suiza).
- Nitrato de Neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [16454-60-7]), Nitrato de Europio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CAS [63026-01-7]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato de Itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [13494-98-9]), Nitrato de Praseodimio ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [15878-77-0]), Nitrato de Samario ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [13759-83-6]), Nitrato de Yterbio ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CAS [35725-34-9]); sólido, P, Fluka (Suiza).
- Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3 , CAS [12064-62-9]), Óxido de Terbio (Tb_2O_3 , CAS [12036-41-8]), Óxido de Disprosio (Dy_2O_3 , CAS [1308-87-8]), Óxido de Holmio (Ho_2O_3 , CAS[12055-62-8]), Óxido de Erblio (Er_2O_3 , CAS [12061-16-4]), Óxido de Tulio (Tm_2O_3 , CAS [12036-44-1]), Óxido de Lutecio (Lu_2O_3 , CAS [12032-20-1]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato Sódico (NaNO_3 , CAS [7631-99-4]); sólido, PA, Panreac (España).
- Ácido Nítrico (HNO_3 , CAS[7697-37-2]); 65% PA, Panreac (España).

- Hidróxido Sódico (NaOH, CAS[1310-73-2]); sólido, 98%, Panreac (España).
- Ácido Etilendiaminotetraacético, sal disódica (EDTA, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, CAS [6381-92-6]); sólido, PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo ($PbCl_2$, CAS [7758-95-4]); sólido, 97%, PA, Panreac (España).
- Biftalato Potásico ($KC_8H_5O_4$, CAS [877-24-7]); sólido, PA, Panreac (España).
- Fenoltaleína ($C_{20}H_{14}O_4$, CAS [77-09-8]); sólido, PA, Merck (Alemania).
- Hexametilentetramina (Hexamina o Urotropina, $C_6H_{12}N_4$, CAS [100-97-0]); sólido, >99.5%, PA, Fluka (Suiza).
- Amoniaco (NH_4OH , CAS [7664-41-7]), PA, Panreac (España).
- Formiato Sódico ($CHNaO_2$, CAS [141-53-7]); sólido. PA, Fluka (Suiza).
- Metanol(CH_4O , CAS [67-56-1]); grado HPLC, Probus (España).
- Isopropanol(C_2H_7O , CAS [67-63-0]); PA, Fluka (Suiza).
- Arsenazo III (2,7-bis(o-arsonofenilazo)-1,8-dihidroinaftalen-3,6-disulfonato sódico, $C_{22}H_{16}As_2Na_2O_{14}S_2$, CAS [1668-00-4]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Naranja de Xilenol ($C_{31}H_{28}O_{13}NSNa_4$, CAS [1611-35-4]); sólido, PA, Panreac (España).
- Ácido α -hidroxibutírico (ácido 2-hidroxi-2metilpropionico, HIBA, $C_4H_8O_3$, CAS [594-61-6]); 98%, P, Fluka (Suiza).
- Docecilsulfato sódico (Laurilsulfato sódico, DDS, $C_{12}H_{25}O_4SNa$, CAS [151-21-3]); 99%, P, Fluka (Suiza).
- Bromuro de cetilpiridinio monohidrato (bromuro de 1-hexadecilpiridinio, CPB, $C_{21}H_{38}BrN \cdot H_2O$, CAS [202869-92-9]); 98%, P, Aldrich (EE.UU.).

5.2.1.2. Disoluciones

- Disoluciones madre de los elementos lantánidos de concentración $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, mediante la disolución de la cantidad apropiada de nitrato de lantánido en ácido nítrico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. En el caso de los óxidos de lantánido más pesados, éstos no se disuelven en ácido poco concentrado, con lo que primero se tiene que atacar con ácido nítrico concentrado. Se toma la cantidad necesaria del ácido concentrado para tener la concentración final y se disuelve en éste el óxido del elemento lantánido.
- Estas disoluciones fueron determinadas mediante valoración complexométrica con EDTA usando naranja de xilenol como indicador.¹⁴ El método de valoración es

bastante sencillo. Se toman 5 cm³ de la disolución madre de lantánido y se le añaden de 20 a 30 cm³ de agua, de 0,2 a 0,3 g de hexametilentetramina y 3 o 4 gotas de naranja de xilenol 1,5 mmol.dm⁻³. El punto final de la valoración con EDTA 5 mmol.dm⁻³ se toma cuando se produce el cambio de la coloración de la disolución de violeta-rojizo a amarillo.

- Disolución de EDTA 5 mmol.dm⁻³, estandarizada frente a patrón de cloruro de plomo (II) (previamente recristalizado) y naranja de xilenol como indicador.¹⁵
- Disolución de Fenolftaleína, 5 g.dm⁻³ en una disolución de agua:etanol (1:1).
- Disolución reguladora de formiato sódico/ácido fórmico. Se prepara con la cantidad necesaria de formiato sódico para una concentración final de 0,2 mol.dm⁻³ y se adiciona ácido nítrico 1,0 mol.dm⁻³ hasta alcanzar un pH de 3,15 a un volumen aproximado de 0,8 dm³, después se enrasa con un matraz aforado de un litro.
- Disolución del reactivo para la determinación de metal en el sistema FIA: una disolución tampón de formiato sódico/ácido fórmico preparada como se ha indicado, de concentración 0,2 mol.dm⁻³, con la cantidad de Arsenazo III necesaria para tener una concentración de 8.10⁻⁵ mol.dm⁻³. Se ajusta el pH de la disolución a 3,15 con HNO₃ o NaOH diluido.
- Las disoluciones madre de ácido α -hidroxibutírico (HIBA) 1 mol.dm⁻³ y dodecilsulfato sódico (DDS) 0,1 mol.dm⁻³ se purifican por intercambio catiónico, usando la forma protonada para el HIBA y la forma amónica para el DDS.¹⁶
- Amoníaco isotérmicamente destilado. Se introduce en un desecador vacío dos vasos de precipitado, uno de ellos de polipropileno con agua destilada y otro de vidrio con amoníaco concentrado. Se deja cerrado el desecador para que se establezca el equilibrio entre el gas y el agua. De esta forma se obtiene una disolución de amoníaco libre de metales en el vaso de polipropileno.
- Fase móvil HPLC: disolución acuosa 90 mmol.dm⁻³ HIBA ajustada a pH 7,1 con amoníaco isotérmicamente destilado.
- Reactivo post columna HPLC: 0,12 mmol.dm⁻³ XO, 1,2 mmol.dm⁻³ CPB y 4% v/v etanol, en hexamina como tampón; la acidez se ajusta con ácido nítrico. La disolución se filtra con una membrana de PTFE de un tamaño de poro de 0,5 μ m (Millipore, Francia) antes de usarse.

5.2.2. Aparatos

- Espectrofotómetro visible Pharmacia LKB-Novaspec II (Reino Unido).
- Registrador modelo Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba peristáltica Minipuls 3, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon™ para bomba peristáltica de diámetro interno 1,02 mm, Elkay (EE.UU.).
- Válvula de inyección modelo 5041, Rheodyne (EE.UU.), con tubos de PTFE de diámetro interno 0,7 mm y un bucle de inyección de un volumen interno de 30 μ l.
- Celda de flujo para sistemas en continuo de 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Capilares de PTFE de diámetro interno 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- pH-metro modelo 506, Crison (España), equipado con un electrodo combinado de vidrio Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza). El pH fue estandarizado con tampones estándar de pH 4,0 y 7,0, Crison (España).
- Bomba HPLC modelo 600, equipada con un atenuador de pulso de tubo Bourdon modelo 811, Kontron (Suiza).
- Válvula de inyección con un bucle de 20 μ l modelo 7125, Rheodyne (EE.UU.).
- Pieza de unión en T de pequeño volumen muerto, Valco (Suiza).
- Columna CGC de vidrio de 150x3,3 mm de diámetro interno con una fase rellena de 7 μ m Separon SGX RPS octadecil silica gel, Tessek Prague (República Checa).
- Columna de vidrio de mezcla de 150x1 mm rellena de bolas de vidrio lavadas con ácido de 70-110 μ m de diámetro, según el criterio de Huber et al.¹⁷
- Detector de diodos (diode-array) con un intervalo de trabajo de 190-600 nm equipado con una celda de flujo de longitud 6 mm (Hewlett-Packard, Alemania). El sistema realiza un análisis e integración de datos con una workstation HP79994A ChemStation, Hewlett-Packard (EE.UU.).
- Espectrofotómetro de emisión atómica en plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES) modelo 3410 con miniantorcha, Applied Research Laboratories (EE.UU.).

5.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

5.3.1. Análisis por inyección en flujo, FIA.

La técnica utilizada para el seguimiento de la concentración del metal ha sido una modificación del análisis por inyección en flujo (FIA), según se describe a continuación.

El FIA¹⁸ es una modalidad del análisis en flujo continuo. La mayor diferencia con otras técnicas radica en que el flujo no está segmentado por burbujas de aire, la muestra líquida es inyectada o insertada directamente en el flujo en lugar de ser aspirada en el mismo y se realiza un transporte de la porción líquida inyectada a través del sistema.¹⁹

También puede tener lugar un proceso físico-químico adicional al transporte (reacción química, diálisis, extracción líquido-líquido, etc.). La dispersión o dilución parcial del analito en este transporte puede ser perfectamente manipulada mediante un control de las características geométricas e hidrodinámicas del sistema, produciéndose una mezcla incompleta pero reproducible que da lugar a un gradiente de concentración variable con el tiempo a lo largo del sistema.²⁰

Se utiliza un sistema de detección continua que proporciona una señal transitoria que es convenientemente registrada. En el momento de la detección de la señal no se ha alcanzado el equilibrio físico ni el equilibrio químico. Por ello las técnicas FIA pueden considerarse englobadas dentro de los métodos cinéticos de análisis y en su modalidad de medida a tiempo fijo. El tiempo de operación debe ser muy reproducible pues las medidas se realizan en condiciones de no-estabilidad y por tanto pequeñas variaciones del mismo pueden producir graves alteraciones de los resultados.

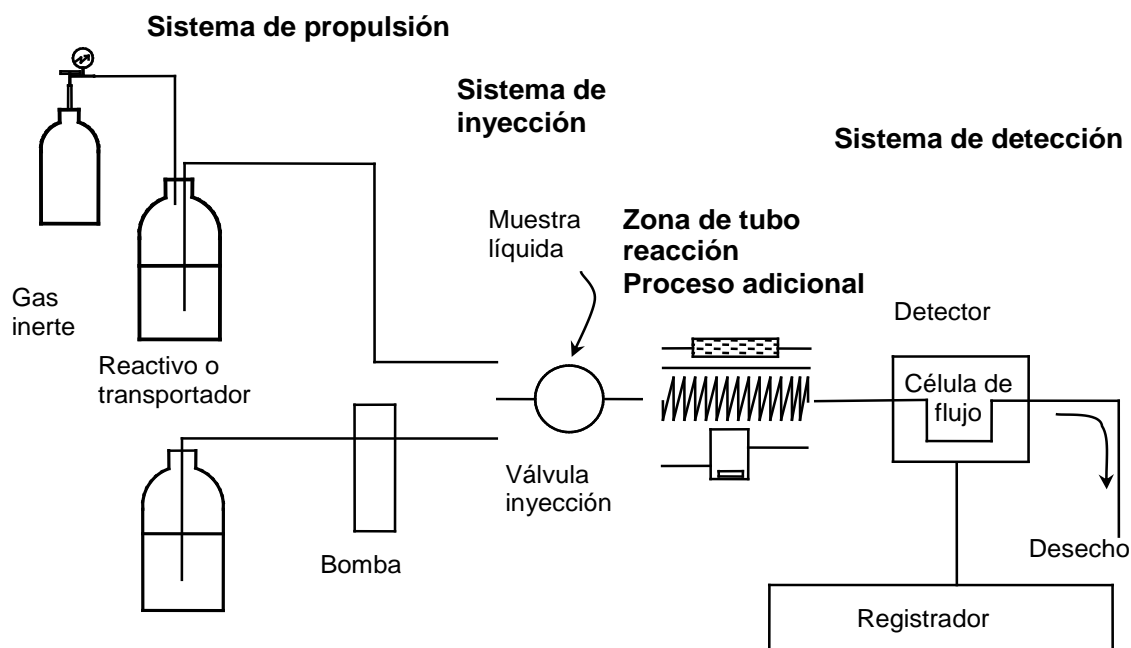


Figura 5-1. Esquema general de un sistema FIA en el que se muestran las partes esenciales del mismo: Sistema de propulsión, sistema de inyección, zona de tubo y sistema de detección y registrador.

El sistema FIA más sencillo que se puede utilizar es el mostrado en la Figura 5-1. Consta de las siguientes partes:

- Una unidad de propulsión que establece un flujo de caudal lo más constante posible de una disolución que lleva disuelto un reactivo o ésta hace de simple portador. El sistema puede ser una bomba peristáltica, un sistema de presión gaseosa, o bien la simple fuerza de la gravedad.
- Un sistema de inyección que permita insertar o introducir en el flujo un volumen exactamente medido de la muestra, con gran reproducibilidad de operación y sin interrumpir el flujo.
- Una zona de tubo que se llama comúnmente reactor, a veces impropriamente, y que es donde tiene lugar el transporte con o sin proceso químico adicional. Puede ser un tubo recto, en forma de serpentín, relleno o no de bolas inertes, o bien tener una cámara de mezcla o un tubo relleno de material inerte o activo químicamente.
- Una célula de flujo incorporada a un instrumento de medida (colorímetro, fotómetro, fluorímetro, potenciómetro, etc.) que transduce la señal continua a un registrador.

Normalmente, los resultados suelen registrarse en forma de pico cuya altura (h) o área está relacionada con la concentración del analito. Se puede utilizar la altura en vez del área porque normalmente los picos obtenidos son muy estrechos respecto a su altura. Una representación de dos registros FIA, denominados fiagramas, se muestra en la Figura 5-2. Es una representación de la variación de la señal analítica con el tiempo.

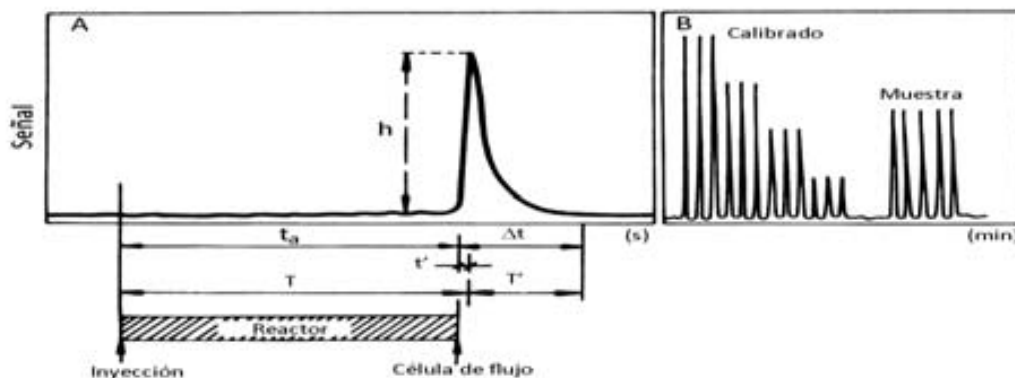


Figura 5-2. Fiagrama (A) Registro extendido en segundos donde se muestran los parámetros de un pico. (B) Registro normal en minutos mostrando una serie de picos que corresponden a una recta de calibración y a una muestra.

El tiempo que transcurre entre que se produce la inyección y se alcanza la máxima señal se denomina tiempo de residencia, T , que no debe confundirse con el tiempo de aparición, t_a , que corresponde al tiempo que tarda en desviarse entre un uno y un dos por ciento la línea base para dar lugar al pico. La diferencia entre ambos es t' . El tiempo que tarda en recuperar la línea base es el tiempo de retorno, T' , siendo Δt el tiempo que transcurre desde que sale el pico hasta que recupera de nuevo la línea base. Este último es una medida de la dispersión del mismo.

Los parámetros que definen a un pico FIA son t_a , Δt y las coordenadas del mismo, T . Durante el transporte de la muestra ésta sufre un proceso de dispersión que se debe minimizar en lo posible para optimizar el sistema. Para cuantificarla se utiliza el coeficiente de dispersión de Růžička, que se define como la relación de concentraciones antes (C_0) y después (C) del fenómeno de transporte en un sistema FIA.²¹ Como existe una relación directa entre altura de la señal y concentración, se puede calcular midiendo la señal obtenida al pinchar en un canal de transportador la muestra, h_0 , y la señal obtenida cuando por el canal de transportador circula solo muestra, $h_{m\acute{a}x}$. Como la proporcionalidad entre señal y concentración no varía dentro del intervalo de concentraciones utilizado, se puede obtener la dispersión ($DS_{m\acute{a}x}$) como

$$DS_{m\acute{a}x} = \frac{C_o}{C_{m\acute{a}x}} = \frac{k_o h_o}{k_1 h_{m\acute{a}x}} \approx \frac{h_o}{h_{m\acute{a}x}} \quad (5-1)$$

5.3.2. Cromatografía líquida de alta eficacia, HPLC.

La cromatografía líquida es una técnica muy utilizada dentro de la metodología analítica y es probablemente una de las técnicas más versátiles, pues permite en un solo paso separar una mezcla compleja y a la vez determinar cuantitativamente la cantidad de cada uno de los componentes presentes.

Conceptualmente el HPLC es una cromatografía líquida, en la que las sustancias se separan por las diferencias en la distribución de los analitos entre la fase móvil y el sustrato, lo que provoca una diferencia en la velocidad de migración de las diferentes sustancias de la muestra.

Hoy día es una técnica muy extendida especialmente para separar sustancias orgánicas. Entre todas las técnicas cromatográficas la conocida como cromatografía de fase inversa (reversed phase chromatography) es la más desarrollada actualmente, pues se ha conseguido fijar una gran variedad de polímeros orgánicos sobre soporte de sílica gel.

La diferencia entre la cromatografía líquida convencional y el HPLC se encuentra en haber reducido mucho el tamaño de las partículas que actúan como fase estacionaria y por ello se ha tenido que aumentar la presión a través de la columna para que tenga lugar el paso de la fase móvil.

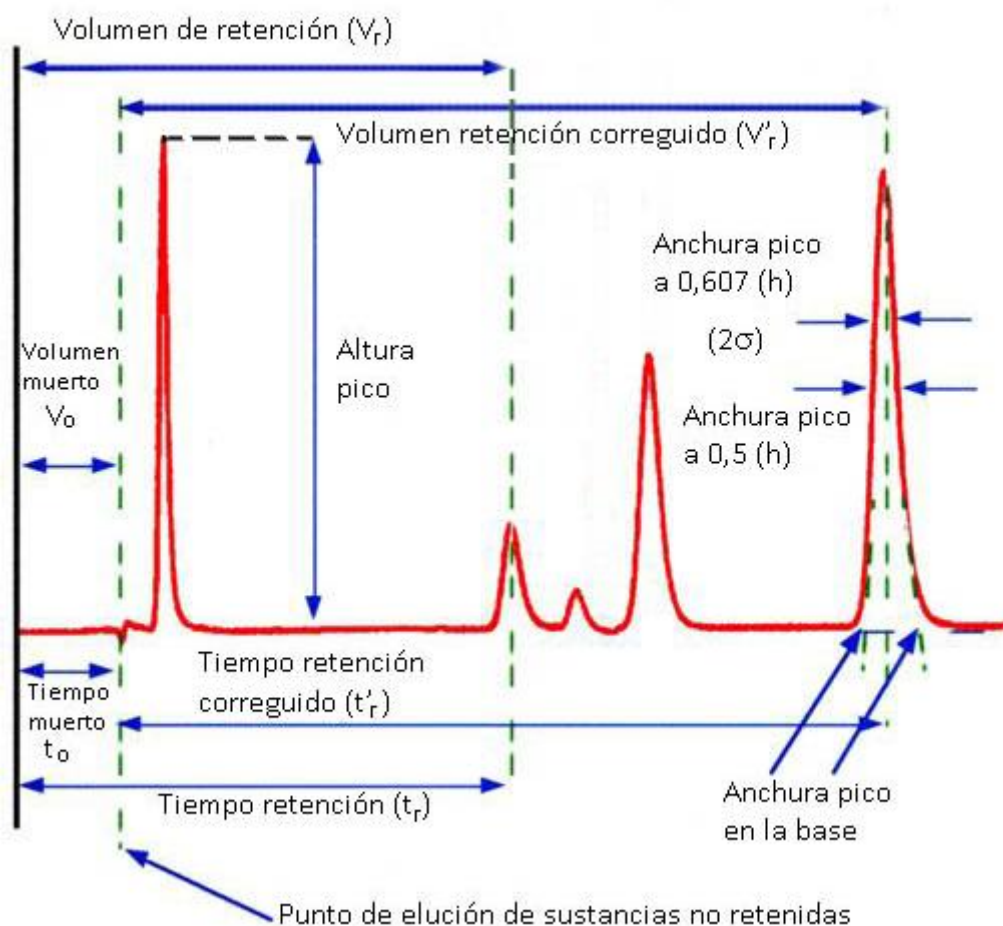


Figura 5-3. Nomenclatura de un cromatograma.²²

La nomenclatura utilizada en un cromatograma de cualquier técnica cromatográfica está bastante aceptada a nivel mundial,²³ y ha sido objeto de recopilación por parte de la IUPAC. En la Figura 5-3 se recoge de forma esquemática sobre un ejemplo donde se indican los valores más importantes de un cromatograma tipo.

Se ha utilizado además una técnica específica para la identificación del analito que se denomina derivación post-columna, que es una versión de la cromatografía de reacción en la cual los componentes separados de la muestra que fluyen de la columna son derivatizados antes de entrar en el detector. El proceso de derivación se produce generalmente en línea, durante la transferencia de los componentes desde la columna al detector. La derivación se puede llevar a cabo antes de que la muestra entre en la columna, lo que se denomina derivación pre-columna.

5.3.3. Espectroscopia de emisión atómica en Plasma de Acoplamiento Inducido, ICP-AES.

Un plasma es un estado de la materia caracterizado por una alta densidad de electrones. Se genera a partir de una mezcla gaseosa donde una fracción significativa de la especie atómica o molecular presente se ioniza liberando electrones libres e iones de dicho gas. Normalmente para el análisis de emisión se utiliza el argón. Al introducirse la muestra en este medio, que puede alcanzar los 9700 C, se produce la atomización de la misma.

Una vez que los iones de argón forman un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de la fuente externa como para mantener una temperatura lo suficientemente alta que continua el proceso de ionización y así puede mantenerse indefinidamente el plasma.

El sistema que obtiene mayor sensibilidad y menores interferencias es aquel donde la fuente externa de potencia es de radiofrecuencias.

El plasma se inicia con una chispa eléctrica procedente de una bobina y recibe la energía de la bobina de inducción de radiofrecuencias que rodea la antorcha de cuarzo, la cual produce un campo magnético fluctuante. Esta interacción hace que los iones y electrones fluyan en trayectorias circulares cerradas dentro de la bobina. El calentamiento por efecto óhmico es una consecuencia de la resistencia a este movimiento.

La antorcha de cuarzo está constituida por tres tubos concéntricos por donde circula argón. La función de cada una de estas corrientes está diferenciada, siendo de adentro hacia afuera:

- Corriente transportadora: arrastra la muestra hacia el interior del plasma. La muestra puede estar en forma de aerosol o de vapor. El método más utilizado es el de aerosol, generado en una cámara de nebulización previa a la antorcha.
- Corriente plasmógena: genera y mantiene el plasma.
- Corriente auxiliar: utilizada para refrigerar el sistema de la antorcha y centrar el plasma, debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan.

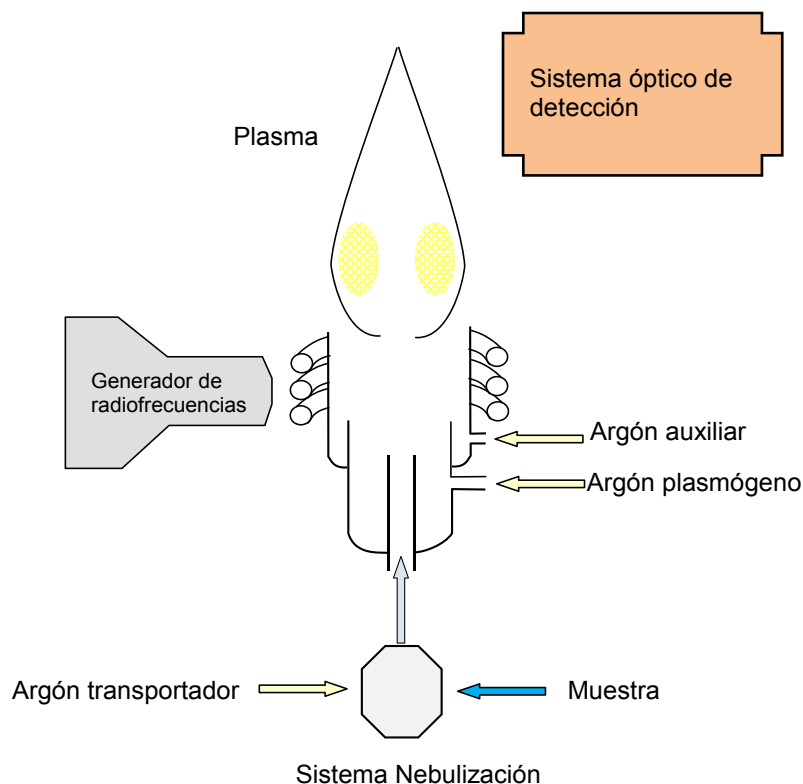


Figura 5-4. Esquema de funcionamiento básico de la antorcha de plasma de un espectrómetro de ICP-AES.

El centro del plasma es blanco brillante y muy intenso, producido por la emisión del espectro de fondo del argón. Entre 1 y 3 cm por encima del núcleo el continuo se extingue y el plasma es ópticamente transparente, siendo una posición adecuada para el análisis. La luz emitida se enfoca en un monocromador y se analiza la emisión del átomo de interés.

5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.4.1. Determinación espectrofotométrica de tierras raras, FIA.

La detección de la concentración de elementos lantánidos se realizó empleando un sistema de inyección en flujo (FIA).

En primer lugar se eligió el sistema químico adecuado para la determinación en continuo de la mezcla de tierras raras. Se probó un sistema muy sensible basado en la reacción entre el naranja de xilenol y los elementos lantánidos, con un efecto batocrómico e hipercrómico producido por un tensioactivo, en este caso bromuro de cetilpiridinio (CPB) a un pH de 4,5.²⁴ Este sistema de determinación se quería utilizar en

otros capítulos de esta memoria para la determinación de lantánidos en los fenómenos de transporte con membranas líquidas soportadas. En estos sistemas químicos las muestras analizadas tenían un pH muy diferente entre la disolución de carga y la receptora. Mientras que en las primeras el pH es de 3, en las segundas es de 1. Esta diferencia de pH entre las muestras podía representar un problema a la hora de medir las alícuotas que se van tomando de la fase cargada y de la receptora para seguir la evolución del experimento de transporte entre las dos fases a través de la membrana líquida.

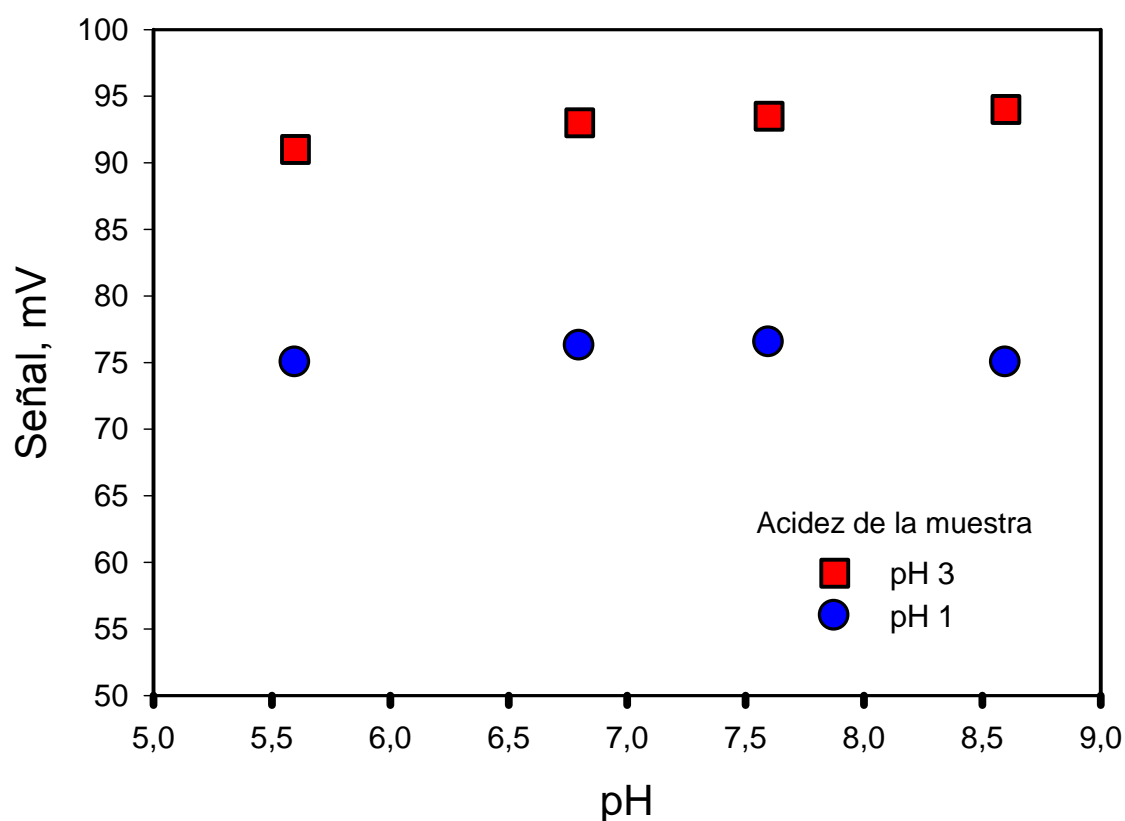


Figura 5-5. Señal obtenida con el sistema FIA al variar el pH del canal del tampón. Muestra $3,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Nd}^{3+}$, a dos pH diferentes, tampón $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ácido acético/acetato sódico.

Aunque se dispuso de un canal adicional de ácido acético a una concentración $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ actuando de tampón para compensar la diferencia de pH de las muestras, tal y como se señala en la Figura 5-5 y en la Tabla 5-1, no fue suficiente para evitar que dos muestras de igual concentración den una señal muy diferente

Tabla 5-1. Variación de la señal con el pH, muestra de $3,6 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ Nd}$, canal de tampón $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ácido acético.

pH muestra	PH canal tampón	pH canal reactivo	Señal (mV)
3	4,5	4,5	68
3	5,1	5,1	95
3	8,1	5,1	100
1	4,5	4,5	34
1	5,1	5,1	67
1	8,1	5,1	74

Se probó a aumentar la concentración de tampón, pero en este caso se producía una extinción de la señal debida a una interacción no deseada entre el ácido acético y el naranja de xilenol, que hace imposible utilizar una concentración superior a $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de ácido acético.

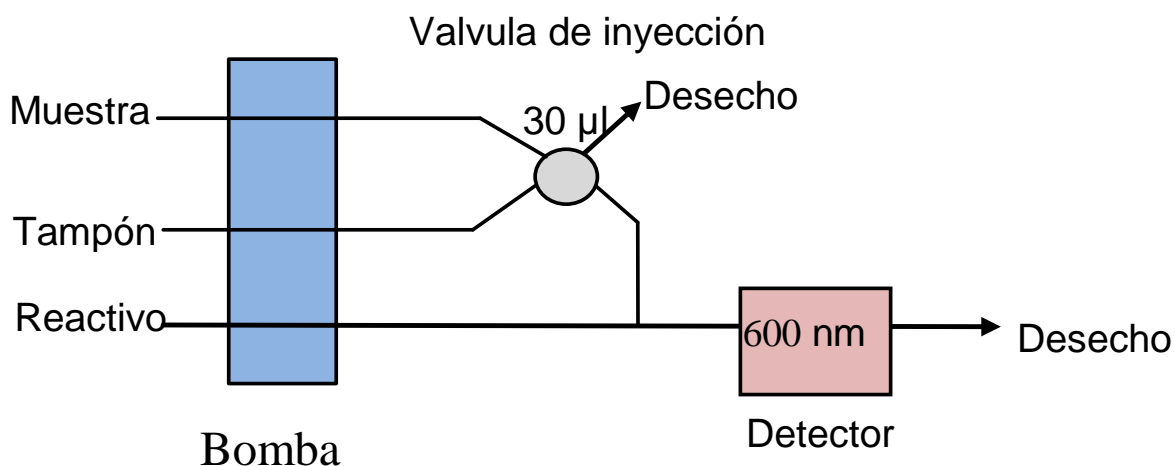


Figura 5-6. Sistema FIA utilizado en la determinación de tierras raras, con un canal de transporte adicional.

Se intentó resolver el problema de la pérdida considerable de la señal usando hexametilentetraamina. Con este compuesto no se produce el efecto indeseado del ácido acético,²⁴ pero su capacidad tamponadora es muy inferior a este último y se tiene que incrementar su concentración hasta 1 mol.dm^{-3} para minimizar la diferencia en la señal debida al cambio de pH entre las muestras de la disolución de alimentación y la receptora. En la Tabla 5-2 se muestra los resultados obtenidos. Se cambió el pH de los canales para conseguir un efecto neutralizador, pero este cambio se reveló inoperante.

Tabla 5-2. Variación de la señal con el pH, muestra de $3,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Nd, canal de tampón de hexametilentetraamina.

pH muestra	Concentración tampón	PH canal tampón	pH canal reactivo	Señal (mV)
3	0,1	6,3	6,3	95
3	0,2	6,3	6,3	94
3	0,1	6,3	5,1	98
1	0,1	6,3	6,3	70
1	0,2	6,3	6,3	67
1	0,1	6,3	5,1	75

Debido a los problemas que se observaron con las variaciones de acidez de las muestras, se cambió el sistema a uno más estable respecto al pH de la muestra, aunque menos sensible. El Arsenazo III forma a 610 nm un complejo ML_2 con los elementos lantánidos que presenta bastante ruido de fondo. A 660 nm las condiciones idóneas son un pH entre 3 y 3,3 usando un tampón de ácido fórmico/formiato sódico con una concentración $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; la concentración óptima de Arsenazo III se debe encontrar próxima a $20 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. El sistema es lineal entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de concentración total de tierras raras, siendo $\epsilon_{660\text{nm}} = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a pH 3. La distancia entre el pico de máxima absorción del reactivo y el del complejo ML_2 es de 130 nm y de esta manera no interfieren,²⁵ al existir suficiente distancia para medir.

El sistema se optimizó en sus parámetros físicos tales como el caudal y la longitud de los tubos reactores, utilizando el esquema de la Figura 5-6 para obtener una señal máxima.

A fin de comprobar más tarde el sistema de extracción de lantánidos y que fuera representativo de la suma de varios de ellos, se realizó un calibrado del sistema con toda la serie de los lantánidos, incluyendo el lantano y el itrio que suelen aparecer junto a ellos. Más tarde se hicieron mezclas de lantánidos tanto de la serie de los ligeros como de los pesados, y utilizando las rectas de calibrado de cada uno de los metales se comprobó la bondad del sistema para medir la suma de lantánidos.

Para que el sistema FIA fuera más representativo de las determinaciones que luego se realizaron con el montaje de extracción, se utilizó un sistema con un canal de transporte de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ y, basándonos en el sistema completo con el módulo de extracción, se pusieron dos tubos de reacción de 50 cm para conseguir una mejor estabilización de la señal. Dichos tubos reactores consistieron en enrollamientos de los capilares de PTFE en un diámetro de 2,5 cm. Se representa esquemáticamente en la

Figura 5-7. El montaje produce una dilución del canal de reactivo, por lo que finalmente se tomó una disolución que contenía $8.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ Arsenazo III y tampón de ácido fórmico/formiato de concentración total $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a un pH de 3,15.

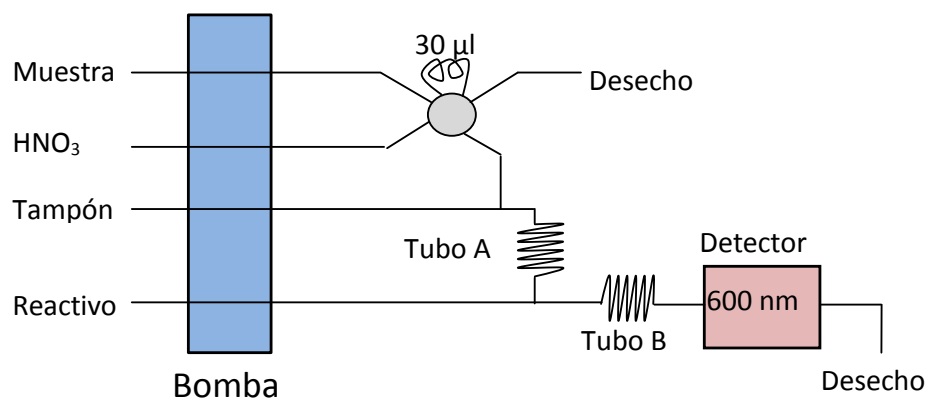


Figura 5-7. Esquema del sistema FIA utilizado para la determinación de mezclas de lantánidos. Inicialmente se comprobó que, efectivamente, si se iba a medir una mezcla de lantánidos se obtenía una señal que era la suma de las concentraciones de todos los lantánidos de la mezcla. Para ello se realizó la recta de calibrado de itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio por separado, realizando tres inyecciones por cada punto. Para realizar un análisis estadístico de los resultados se aplica a la matriz de resultados expresados en mol.dm^{-3} y voltios, los cálculos correspondientes para obtener los valores del coeficiente de correlación momento-producto, r . Se calculan los parámetros estadísticos de la curva utilizando un ajuste de mínimos cuadrados para calcular la recta que mejor representa los datos.²⁶ La ecuación de la curva es de la forma.

$$y = bx + a \quad (5-2)$$

Donde y es la variable dependiente y x es la variable independiente.

Si se conocen los valores de b y a , se puede calcular cualquier punto de la línea introduciendo el valor de y o de x en la ecuación. Los valores de b y a se han calculado según la fórmula.

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (5-3)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Determinándose los valores de desviación estándar de la recta ($S_{y/x}$), de la pendiente (S_b) y de la coordenada en el origen (S_a) como,

$$S_{y/x} = \left[\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right]^{1/2}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2}} \quad (5-4)$$

$$S_a = S_{y/x} \left[\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2}$$

El principal parámetro para medir si la curva describe una relación lineal entre los puntos es el coeficiente de correlación. Compara los valores estimados y reales de y , y su valor fluctúa entre 0 y 1. Si es 1, existe una correlación perfecta en la muestra (no hay diferencia entre el valor y -estimado y el valor y -real). Por otra parte, si el coeficiente de correlación es 0, la ecuación de regresión no es útil para predecir un valor y .

Se calcula según,

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left[\left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right]^{1/2}} \quad (5-5)$$

lo que permite calcular el límite de detección de la curva, L.D. como:

$$L.D. = \frac{3S_a}{b} \quad (5-6)$$

Para saber que existe una correlación entre los valores se aplica el test estadístico de t y se compara con el tabulado. Si es mayor, se cumple la hipótesis y existe una correlación entre los valores y no es una distribución aleatoria. Se calculó según la ecuación:

$$t = \frac{|r|(n-2)^{1/2}}{(1-r^2)^{1/2}} \quad (5-7)$$

Por último se hizo una serie de mezclas de tierras raras y se comprobó la bondad del método utilizado.

Las mezclas fueron realizadas siguiendo un experimento factorial reducido, con 2^{m-1} disoluciones, donde m es el número de elementos, en este caso 4. Se necesitan 8 disoluciones que contenían los cuatro lantánidos en ocho de las posibles combinaciones de dos niveles de concentración distintos. Si representamos estos niveles de concentración como – y + (menor y mayor respectivamente), estas ocho combinaciones serían:

```

-   +   +   -
-   -   -   -
-   +   -   +
+   +   -   -
+   +   +   +
+   -   +   -
-   -   +   +
+   -   -   +

```

Sustituyendo los valores para dos casos distintos, por una parte el caso en que todos los componentes de la mezcla son lantánidos ligeros y por otra, aquel en que hay dos elementos de cada grupo de lantánidos, ligeros y pesados respectivamente, se obtiene la matriz de disoluciones probada, y además se añaden dos mezclas de seis elementos. Las mezclas se recogen en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3. Tabla de mezclas utilizadas en la validación del método. Todas las concentraciones están expresadas en mol.dm⁻³.

Serie	La	Pr	Nd	Eu	Gd	Sm	Total
A1	7,5E-06	2,4E-06	3E-06	9,88E-06	9,84E-06	2,5E-06	3,47E-05
A2	2,5E-06	9,8E-06	1E-05	2,47E-06	9,84E-06	2,5E-06	3,71E-05
B1	-	2,4E-06	1E-05	9,88E-06	2,46E-06	-	2,48E-05
B2	-	2,4E-06	3E-06	2,47E-06	2,46E-06	-	9,87E-06
B3	-	2,4E-06	1E-05	2,47E-06	9,84E-06	-	2,47E-05
B4	-	9,8E-06	1E-05	2,47E-06	2,46E-06	-	2,47E-05
B5	-	9,8E-06	1E-05	9,88E-06	9,84E-06	-	3,95E-05
B6	-	9,8E-06	3E-06	9,88E-06	2,46E-06	-	2,46E-05
B7	-	2,4E-06	3E-06	9,88E-06	9,84E-06	-	2,47E-05
B8	-	9,8E-06	3E-06	2,47E-06	9,84E-06	-	2,46E-05

Serie	Nd	Sm	Tb	Ho	Total
C1	2,5E-06	7,53E-06	7,44E-06	2,48E-06	1,99E-05
C2	2,5E-06	2,51E-06	2,48E-06	2,48E-06	9,97E-06
C3	2,5E-06	7,53E-06	2,48E-06	7,44E-06	2E-05
C4	9,98E-06	7,53E-06	2,48E-06	2,48E-06	2,25E-05
C5	9,98E-06	7,53E-06	7,44E-06	7,44E-06	3,24E-05
C6	9,98E-06	2,51E-06	7,44E-06	2,48E-06	2,24E-05
C7	2,5E-06	2,51E-06	7,44E-06	7,44E-06	1,99E-05
C8	9,98E-06	2,51E-06	2,48E-06	7,44E-06	2,24E-05

Todas las mezclas contenían neodimio ya que éste es el elemento central del presente trabajo.

5.4.2. Disgregación y disolución de una muestra natural de óxidos de lantánidos.

Se utilizaron 5 muestras reales de mineral de bastnasita procedentes de Vietnam, obtenidas a través del Instituto para el Desarrollo y la Investigación de la Industria del Uranio Checoslovaca (*Research and Development Institute of Czechoslovak Uranium Industry* en Stráž pod Rálskem, República Checa). Las muestras fueron tratadas con un método similar al descrito en la literatura,^{27,28} basado en la conversión de los óxidos de lantánidos en oxalatos y la destrucción de la sílica con ácido fluorhídrico, para más tarde convertir los oxalatos en óxidos por combustión controlada y ataque final con ácido nítrico. Se utilizó una cantidad de muestra de 0,5g. Se puso en un vaso de precipitados de 100 cm³ y se calentó lentamente en un baño de arena con 20 cm³ de ácido clorhídrico 2,5 mol.dm⁻³ y 1 cm³ de ácido nítrico concentrado hasta ebullición. Se fue añadiendo gota a gota una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno. La disolución resultante se concentró a un volumen final aproximado de 10 cm³ y se dejó enfriar a temperatura ambiente, diluyéndola a 25 cm³ con agua bidestilada. Entonces se le añadió 1 cm³ de ácido sulfúrico 9 mol.dm⁻³ y 25 cm³ de etanol 98% v/v y se dejó reposar una noche. Tras este periodo la disolución se filtró cuidadosamente a través de un papel sin cenizas (Whatman 42, Reino Unido). El filtro se lavó con una pequeña cantidad de etanol 50% v/v y se guardó el filtrado.

El filtro se quemó en un crisol de platino con la ayuda de un mechero Bunsen, y más tarde se eliminaron los restos del papel carbonizándolos en una mufla a 600°C. Una vez sacado del horno se dejó enfriar a temperatura ambiente. En el interior de una campana extractora se le añadió 1 g de ácido oxálico y 5 cm³ de ácido fluorhídrico

20 mol.dm⁻³, calentando el conjunto con ayuda de un mechero Bunsen y llevándolo a sequedad. Se repitió la operación con 2 cm³ de ácido fluorhídrico 20 mol.dm⁻³ y el crisol se calentó para eliminar el ácido oxálico residual.

El sólido que queda en el crisol se fundió con unas diez veces su peso de Na₂CO₃ anhidro. El fundido se digirió en agua caliente, separando el sobrenadante del precipitado mediante centrifugación. El precipitado se lavó dos veces con 30 cm³ de carbonato sódico al 1%. Se disolvió en 20 cm³ de ácido nítrico 3,5 mol.dm⁻³ y la disolución resultante se calentó en un baño de arena para conseguir una disolución clara. La disolución y el filtrado obtenido en el proceso de filtración con el papel sin cenizas se unieron, se evaporaron, y el residuo húmedo se disolvió en ácido nítrico diluido. Para cada muestra de bastnasita se obtuvo una disolución madre que contenía tierras raras en ácido nítrico 1,8 mol.dm⁻³ a partir de la cantidad pesada.

La composición de las muestras de minerales de Batsnesita expresada en los principales elementos que contenían, venían certificadas por el Instituto para el Desarrollo y la Investigación de la Industria del Uranio Checoslovaca (Stráž pod Rálskem, República Checa) mediante fluorescencia de rayos X, los valores se recogen en la Tabla 5-4.

Tabla 5-4. Composición de las muestras en tanto por ciento de sus elementos principales según los análisis realizados en origen mediante fluorescencia de rayos X.

Muestra	BNX IV/8	BNX I/8	BSNT DP	BNX III/5	BNX II/13	NNX-9
Sr	3,8	0,13	0,22	0,13	0,18	10,2
Y	0,01	0,02	0,15	0,02	0,03	0,05
Ba	21,4	11,3	18,9	11,3	16,6	13,2
La	0,8	0,9	16,2	0,9	2	4,8
Ce	1,8	1,4	17,27	1,4	2,7	7,1
Pr	0,22	0,17	1,63	0,17	0,3	0,71
Nd	0,71	0,48	4,18	0,48	0,78	2,1
Sm	0,07	0,05	0,34	0,05	0,08	0,19
Eu	0,013	0,01	0,07	0,01	0,014	0,037
Th	0,051	0,014	0,044	0,014	0,031	0,26

En la siguiente tabla se recogen las cantidades de muestra utilizadas para su disgregación utilizando el método propuesto.

Muestra bastnasita	Gramos de muestra
BNX IV/8	0,5530
BNX I/8	0,5132
BSNT DP	0,5129
BNX III/5	0,5187
BNX II/13	0,5136
NNX-9	0,5094

5.4.3. Determinación de mezclas de tierras raras mediante cromatografía de fase inversa, HPLC.

Para la determinación de mezclas de tierras raras se utilizó un método de cromatografía iónica (HPLC) con derivación post columna. Los metales se separan utilizando la técnica de cromatografía inversa con una columna de sílica gel con grupos octadecilo enlazados, modificada dinámicamente con dodecil sulfato sódico (DDS), en una columna de vidrio de 150 mm. Se utiliza como fase móvil una disolución de ácido α -hidroxiisobutírico (HIBA) a pH neutro. El HIBA es uno de los mejores ligantes para lantánidos incluyendo al cerio y al itrio. Los iones de menor radio forman los complejos más fuertes y por lo tanto aumentan la preferencia por la fase acuosa. El HIBA es muy sensible a la luz y a los microorganismos por lo que la disolución madre se tiene que conservar a baja temperatura. Antes de preparar la fase móvil se tiene que dejar aclimatar a temperatura ambiente. No se puede utilizar ninguna espátula metálica porque el HIBA ataca rápida y fuertemente a los metales y se contaminaría la disolución.

El equipo HPLC utilizado consistía en una bomba de doble pistón simple que llevaba en un canal la fase móvil de HIBA $90 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 7,1. Este pH se consideró óptimo para separar lantano, cerio, praseodimio y neodimio, siendo el orden de elución el inverso. Se observaron picos mejor definidos y un incremento en la retención de los lantánidos cuando se limpiaba la columna, antes de usarse, con una secuencia de disolventes, primero con metanol agua (50:50 v/v), seguido de acetona y finalmente con una disolución acuosa de ácido nítrico a pH 3. La fase estacionaria de sílica con grupos octadecilo fue modificada dinámicamente después de este proceso con 75 cm^3 de una disolución de DDS $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a un flujo de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, y luego se eliminó el resto que no había quedado retenido en la columna, pasando aproximadamente 80

cm³ de agua. Sin embargo se tiene que asegurar que el sistema no tiene restos de DDS antes de unir el canal procedente del eluido de la columna y el canal post columna porque precipitarían partículas coloides formadas por los cationes de CP de la disolución de reactivo post columna y DDS en la cámara de mezcla. Para poder saber si quedan restos de DDS se recogen unos pocos mililitros del eluido y se añaden al reactivo post columna, el cual cambia de violeta intenso a amarillo indicando la presencia de DDS, y observándose la formación del coloide. Se utilizó como longitud de onda de detección 598±2 nm con una longitud de referencia de 580±2 nm.

Si por alguna razón se observaba una subida en la presión del sistema, se tenía que parar el proceso y desmontar la unión entre ambos canales para limpiar la cámara de mezcla con isopropanol.

En la Figura 5-8 se muestra un esquema de conexión del sistema

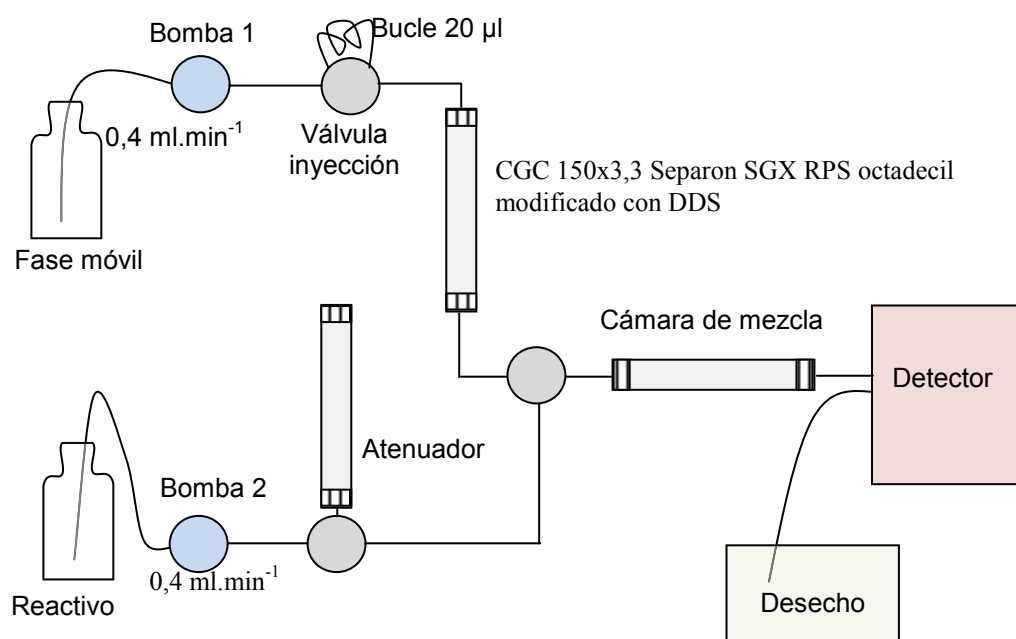


Figura 5-8. Esquema del montaje del sistema HPLC con determinación post columna. Por la bomba 1 se impulsaba la fase móvil y por la bomba 2 se impulsaba el reactivo post columna.

Las medidas cromatográficas se realizaron a 25°C. Después de 10 horas de flujo, la columna se lavaba con disolución acuosa metanólica (10% v/v, 20 cm³) y el sistema de intercambio iónico se renovaba con DDS (5 mmol.dm⁻³, 20 cm³). El tiempo muerto de la columna se determinó con tiourea o midiendo el pico negativo debido a la dilución del reactivo post columna cuando se inyectaba agua.

5.4.4. Determinación espectroscópica de tierras raras, ICP.

Como sistema de determinación para comparar los resultados obtenidos con otros métodos de análisis se utilizó la técnica de análisis por ICP-AES, técnica que permite analizar las mezclas de elementos lantánidos que aparecen en las muestras reales y también en la serie de experimentos con membranas soportadas en los cuales se tenían varios elementos muy diferentes. Es por tanto una técnica que se ha utilizado como comparación para el resto.

Se utilizó un espectrofotómetro de emisión atómica secuencial con miniantorcha equipado con un nebulizador tipo Meinhardt (Applied Research Laboratories, EE.UU.). Las muestras se introdujeron a un flujo de $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ mediante una bomba peristáltica equipada con tubos tygon. Como disolución de referencia se utilizó ácido nítrico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Las líneas espectrales^{29,30,31} utilizadas se recogen en la siguiente tabla.

Elemento	Longitud onda, nm
Lantano	379,478
Cerio	413,765
Praseodimio	422,298
Neodimio	406,109

El resto de condiciones del sistema fueron, potencia frontal (Forward Power) 650 W, caudal de gas enfriador (Cooling) $7,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, caudal de gas de plasma $0,9 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, caudal de gas portador (Carrier) $0,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, tiempo de integración 0,5 s.

5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.5.1. Determinación de tierras raras

5.5.1.1. Estudio del sistema de determinación FIA.

5.5.1.1.1. Longitud de onda del detector.

El método de determinación utilizado se basa en la formación de un complejo coloreado entre el Arsenazo III y los elementos lantánidos. Se determinó el máximo de absorción del complejo formado registrando el espectro a pH 3,15. En la Figura 5-9 se

observa que a 660 nm absorbe el complejo con poca interferencia por parte del espectro del Arsenazo III.

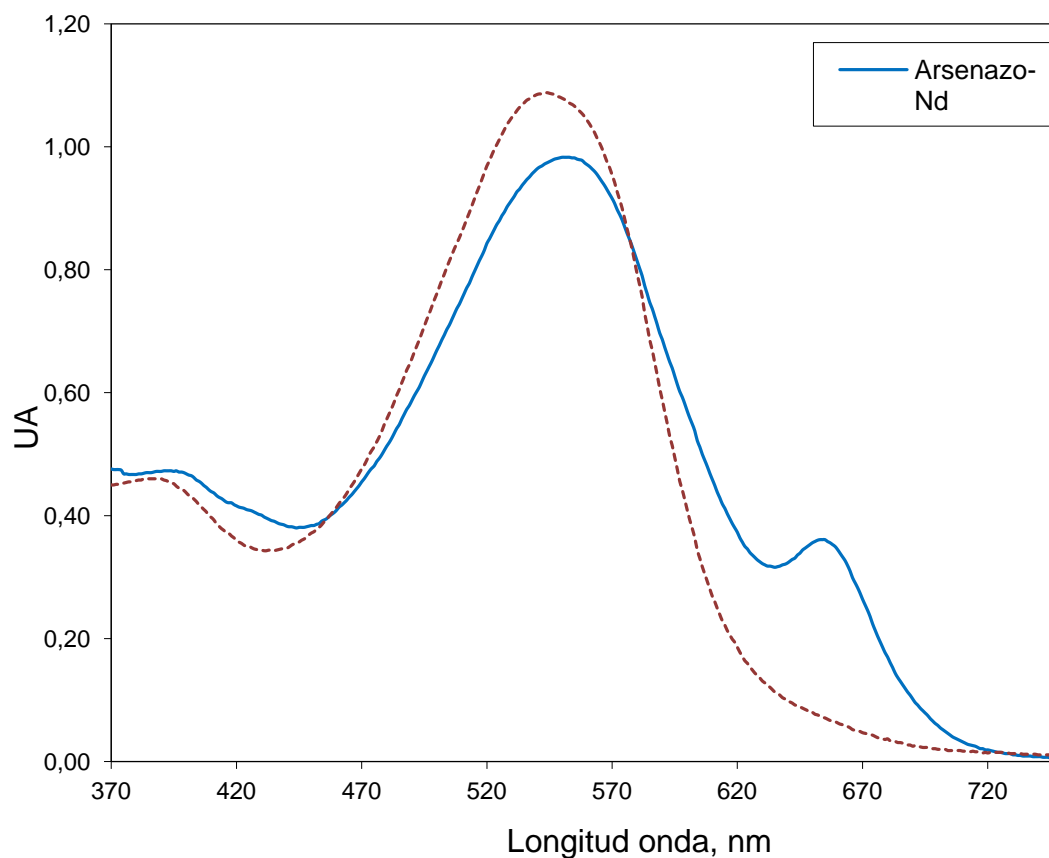


Figura 5-9. Espectro del complejo formado entre el arsenazo III y Neodimio (línea continua) y del Arsenazo III (línea discontinua), pH 3,15; tampón ácido fórmico/formiato sódico. Celda de referencia: agua.

5.5.1.1.2. Longitud de los tubos reactores.

Una vez determinada la longitud de onda se optimizaron los parámetros físicos del sistema FIA. Se utilizó como medida de la señal obtenida la altura de pico registrada en el diagrama, ya que la anchura de los mismos es suficientemente pequeña.

El primer parámetro del sistema es la longitud de los tubos reactores necesarios para estabilizar la señal. El sistema dispone de dos tramos de reacción, el primero se instala tras la mezcla del canal de transporte de la muestra con el de tampón, y se denomina tubo A, mientras que el propósito del segundo es la mezcla de la suma de estos dos con el canal de reactivo, denominado tubo B. Se puede observar en la Figura 5-10 que el valor máximo se obtiene cuando se suprime uno de los dos tubos de reacción y el sistema opera con uno solo de ellos, sin embargo en este caso la reproducibilidad de la señal obtenida es peor.

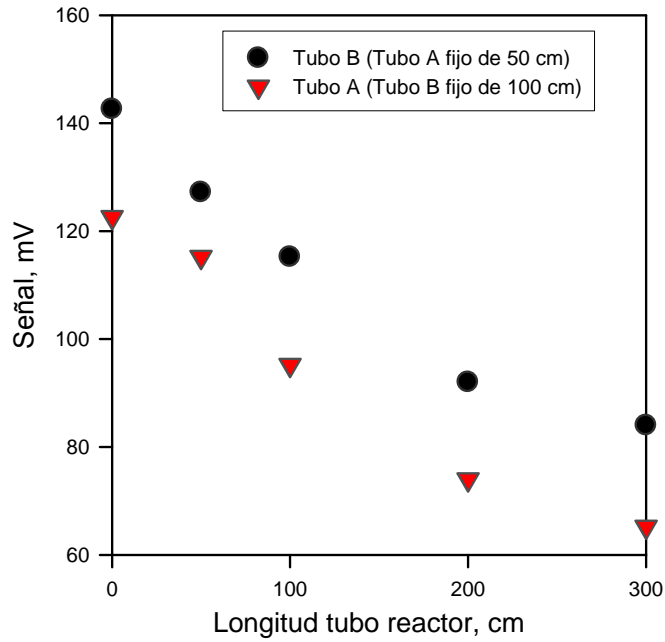


Figura 5-10. Variación de la señal al variar la longitud del tubo reactor, en el primer caso se fijo la longitud de primer tubo reactor en 50cm, mientras que en el segundo se fijo en 100 cm.

Los valores óptimos de señal se obtenían cuando los dos tubos eran de la misma longitud, siendo ambos de 50 cm. Tal como se ve en la primera curva de la Figura 5-10. Si se observa el fiagrama para el caso en que el primer tubo reactor es de 50 cm en la Figura 5-11, se observa cómo los picos son más anchos conforme aumenta la longitud del segundo tubo.

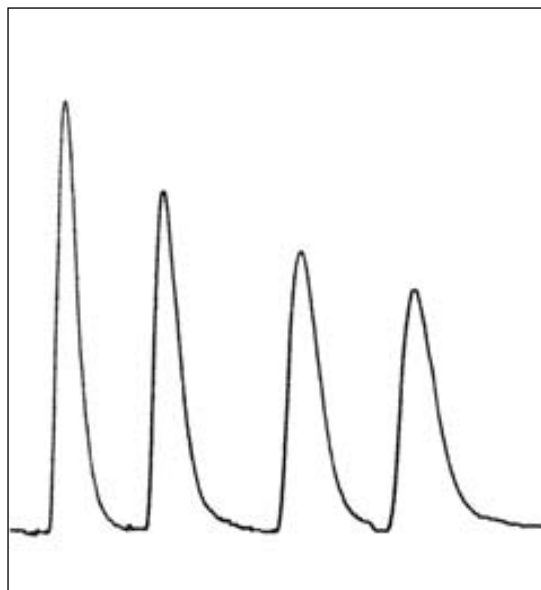


Figura 5-11. Fiagrama de la variación de la señal al aumentar la longitud del tubo reactor. Sin embargo si se mide el área del pico en vez de su altura se puede observar que no hay una pérdida de señal, sino un aumento de la dispersión.

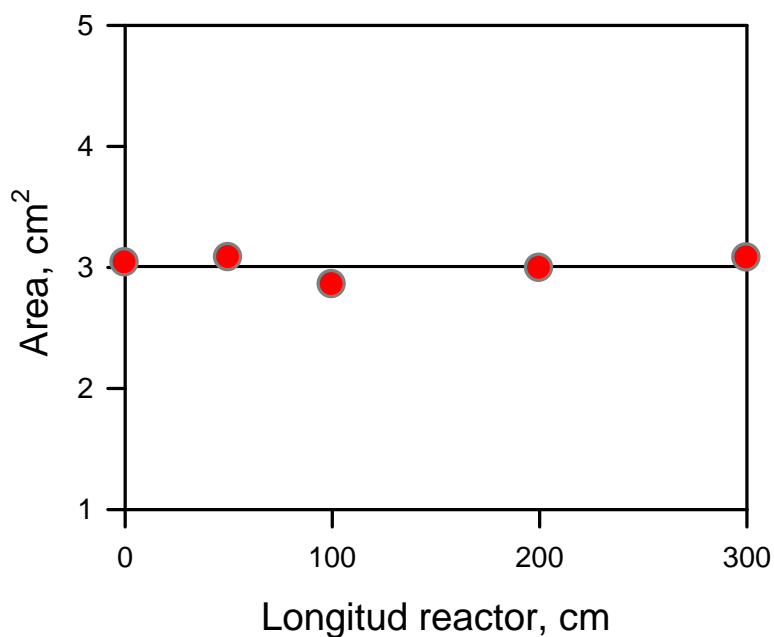


Figura 5-12. Variación del área del pico al aumentar la longitud de tubo reactor, utilizando un primer tubo de 50 cm (la línea representa el valor medio).

Con el montaje del sistema FIA con dos tubos reactores se comprueba la reproducibilidad de la señal realizando 20 inyecciones de neodimio $3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $\text{pH} = 1$. Se obtiene una media de 101,71 mV con una desviación estándar de 0,86.

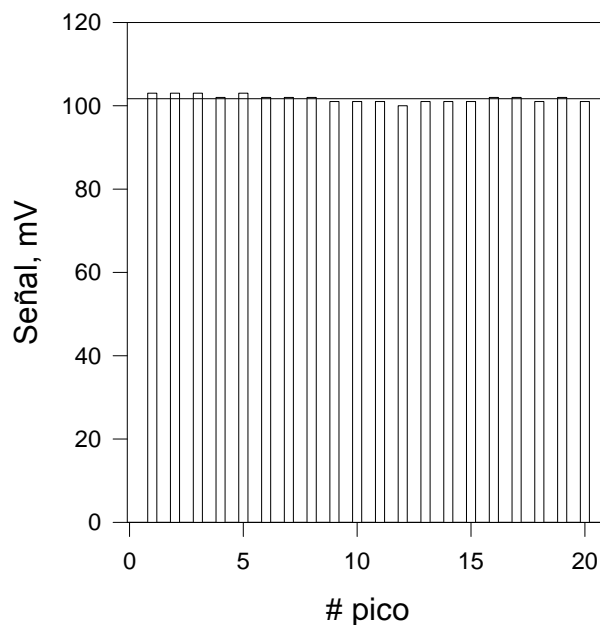


Figura 5-13. Reproducibilidad de la señal con el sistema FIA utilizado, muestra de neodimio de $3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $\text{pH} 1$.

5.5.1.1.3. Caudal del sistema FIA.

Otro parámetro importante en un sistema FIA es el caudal del sistema. Inicialmente se produce una pérdida de señal al aumentar el caudal, incrementándose después la señal hasta alcanzar un valor estable, en este caso con la misma muestra que en el caso anterior. Se produce, por una parte, una pérdida de señal al disminuir el tiempo de contacto, pero se produce un aumento de la altura del pico, al disminuir el tiempo de aparición del pico y el tiempo de regreso a la línea base. El valor de caudal total a partir del que se alcanza un valor constante es de $0,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, tal como se observa en la Figura 5-14.

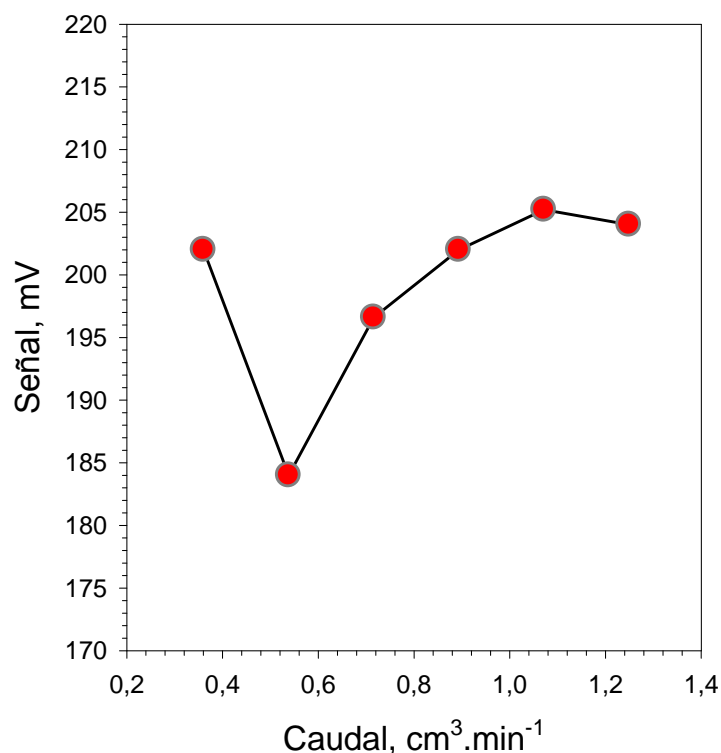


Figura 5-14. Variación de la señal con el caudal, muestra de neodimio de $3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 1.

5.5.1.1.4. Calibrado del sistema FIA.

Se ha realizado la recta de calibrado de itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio en concentraciones entre $0,5$ y $9 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, valores dentro del margen de linealidad de la recta de calibrado. De esta manera se obtienen las pendientes de la Tabla 5-5 que muestran que los valores son en general muy próximos. El valor del límite de detección se calculó como el cociente de tres veces la desviación estándar de la recta y el valor de la pendiente.

Tabla 5-5. Valores de pendiente de las rectas de calibrado obtenidas con el sistema FIA para el intervalo de concentraciones entre 0,5 y 9 mg.dm⁻³ de metal.

Metal	Pendiente 10 ³ V.mol ⁻¹ .dm ³	Desviación Estándar	L.D. mmol.dm ⁻³
Y	4,28	0,02	0,89
La	5,55	0,02	0,50
Ce	4,99	0,02	0,41
Pr	6,54	0,03	0,41
Nd	5,75	0,03	0,45
Sm	6,03	0,03	0,55
Eu	6,10	0,01	0,19
Gd	6,09	0,01	0,14
Tb	6,04	0,02	0,29
Dy	6,09	0,04	0,58
Ho	6,00	0,03	0,38
Er	6,00	0,05	0,74
Tm	5,76	0,06	0,91
Yb	5,43	0,06	0,98
Lu	5,04	0,06	0,93

Si estos valores se representan en una gráfica, Figura 5-15, observamos que no difieren significativamente, aunque para el caso del ytrio y el praseodimio, la pendiente obtenida es ligeramente diferente.

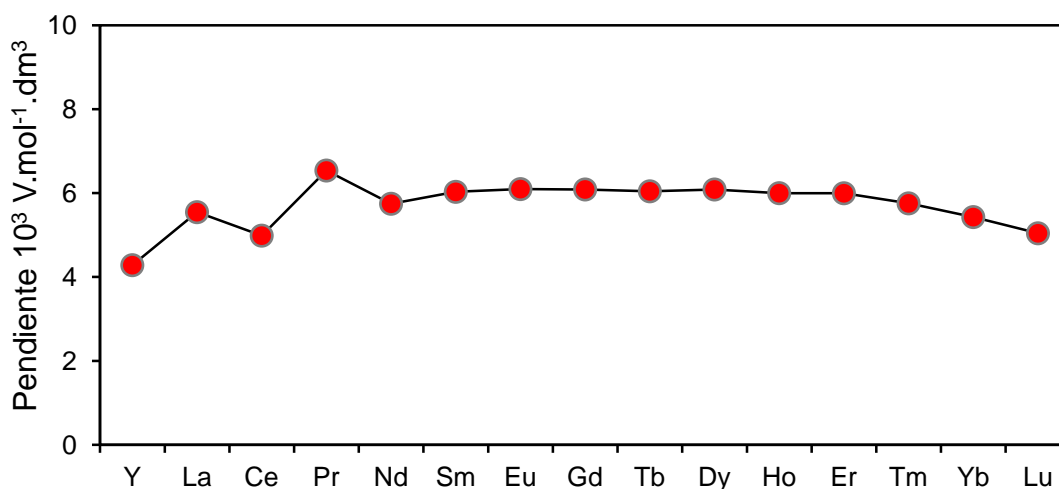


Figura 5-15. Pendientes en V.mol⁻¹.dm³ obtenidas en la calibración del sistema FIA para cada elemento de la serie de los lantánidos.

5.5.1.2. Determinación de mezclas de tierras raras.

Para comprobar la bondad del método FIA se realizaron una serie de mezclas de lantánidos y se midió la concentración de la suma utilizando la recta de calibrado de cada uno de los elementos de la serie. Se eligieron tres casos distintos, por una parte se tenían elementos de la serie de los lantánidos ligeros, lantano, praseodimio,

neodimio, europio, gadolinio y samario y por otra, una mezcla de elementos ligeros y pesados, neodimio, samario, terbio y holmio. Se comparó el valor teórico de la concentración total de la mezcla preparada, Tabla 5-6, con el obtenido con cada recta de calibrado, calculando el error relativo obtenido en cada determinación, Tabla 5-7.

Tabla 5-6. Concentraciones de metal utilizadas en cada mezcla y concentración total de lantánidos de la misma en mol.dm⁻³.

Serie	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Total
A1	7,5E-06	2E-06	2,5E-06	2,51E-06	9,88E-06	9,84E-06	3,47E-05
A2	2,5E-06	1E-05	9,98E-06	2,51E-06	2,47E-06	9,84E-06	3,71E-05
B1	-	2E-06	9,98E-06	-	9,88E-06	2,46E-06	2,48E-05
B2	-	2E-06	2,5E-06	-	2,47E-06	2,46E-06	9,87E-06
B3	-	2E-06	9,98E-06	-	2,47E-06	9,84E-06	2,47E-05
B4	-	1E-05	9,98E-06	-	2,47E-06	2,46E-06	2,47E-05
B5	-	1E-05	9,98E-06	-	9,88E-06	9,84E-06	3,95E-05
B6	-	1E-05	2,5E-06	-	9,88E-06	2,46E-06	2,46E-05
B7	-	2E-06	2,5E-06	-	9,88E-06	9,84E-06	2,47E-05
B8	-	1E-05	2,5E-06	-	2,47E-06	9,84E-06	2,46E-05

Tabla 5-7. Resultados en mol.dm⁻³ de la concentración total de lantánidos de cada mezcla y debajo se muestra el error relativo cometido en la determinación. En la cabecera de la columna se indica la recta de calibrado del metal utilizada en la determinación.

Serie	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
A1	3,61E-05	3,13E-05	3,61E-05	3,38E-05	3,33E-05	3,3E-05	3,33E-05
	3,83	-11,03	3,75	-2,73	-4,22	-5,28	-4,35
A2	4,29E-05	3,72E-05	4,29E-05	4,02E-05	3,96E-05	3,93E-05	3,97E-05
	13,67	0,36	13,60	7,75	6,46	5,64	6,50
B1	2,72E-05	2,35E-05	2,72E-05	2,55E-05	2,51E-05	2,47E-05	2,49E-05
	8,87	-5,27	8,80	2,72	1,21	-0,07	0,74
B2	1,15E-05	9,95E-06	1,15E-05	1,08E-05	1,06E-05	1,03E-05	1,04E-05
	14,34	0,76	14,27	8,89	6,95	4,27	4,65
B3	2,56E-05	2,22E-05	2,56E-05	2,4E-05	2,36E-05	2,33E-05	2,35E-05
	3,41	-11,59	3,33	-3,09	-4,72	-6,15	-5,31
B4	2,61E-05	2,26E-05	2,61E-05	2,44E-05	2,41E-05	2,37E-05	2,39E-05
	5,43	-9,25	5,35	-0,95	-2,53	-3,91	-3,08
B5	4,55E-05	3,94E-05	4,54E-05	4,26E-05	4,2E-05	4,16E-05	4,2E-05
	13,21	-0,16	13,14	7,26	5,97	5,18	6,06
B6	2,62E-05	2,27E-05	2,62E-05	2,46E-05	2,42E-05	2,39E-05	2,4E-05
	6,14	-8,43	6,07	-0,18	-1,75	-3,12	-2,29
B7	2,63E-05	2,28E-05	2,63E-05	2,47E-05	2,43E-05	2,4E-05	2,42E-05
	6,34	-8,20	6,27	0,03	-1,54	-2,89	-2,07
B8	2,63E-05	2,28E-05	2,63E-05	2,47E-05	2,43E-05	2,4E-05	2,42E-05
	6,68	-7,81	6,60	0,39	-1,17	-2,52	-1,70
Media Er	8,19	-6,06	8,12	2,01	0,47	-0,89	-0,09

Por lo tanto, según los resultados obtenidos en la medida de las mezclas de tierras raras, es posible medir con el sistema FIA la suma de todos los lantánidos presentes en la muestra utilizando la recta de calibrado de cada uno de ellos. No se observa una pauta determinada en los errores de determinación. El comportamiento no muestra una tendencia diferente entre utilizar la recta de calibrado de un elemento ligero de la serie o uno pesado. En el presente estudio se ha utilizado este sistema tanto para medir mezclas de tierras raras, como para medir el metal tras la extracción con la membrana líquida. En cualquier caso el sistema dará una señal que corresponderá a la suma molar de los elementos presentes de la serie de los lantánidos.

5.5.1.2.1. Análisis de una muestra real de óxidos de lantánidos con HPLC e ICP.

El sistema de determinación propuesto se comprobó con muestras de mineral de bastnasita. Éste mineral es el más abundante del grupo de minerales de fluorocarbonatos de tierras raras, usualmente contienen una mezcla de estos.³² Los resultados obtenidos mediante el análisis propuesto, se compararon con otros dos métodos, cuya utilización es habitual encontrar en laboratorios químicos; por una parte ICP y por otra HPLC. Estos métodos de análisis permiten el análisis de los metales por separado, pero en ambos casos la limitación para su utilización es el tiempo requerido para la determinación, especialmente en el caso del HPLC, y el coste del análisis, en el caso del ICP debido al consumo elevado de Argón que necesita el equipo. En total se analizaron seis muestras reales. Las muestras de óxidos corresponden a una mezcla compleja de tierras raras y elementos alcalinotérreos. De acuerdo con los resultados previos de fluorescencia de rayos X dados por los suministradores de las muestras, los minerales de bastnasita contienen concentraciones elevadas de cerio (1,4%-17,27%) y lantano (0,8%-16,2%) mientras que la concentración de neodimio y praseodimio es sustancialmente menor, variando entre 0,48%-4,18% y 0,17-1,63% respectivamente. Cantidades menores de otras tierras raras están también presentes, como ytrio (0,01%-0,26%), samario (0,05%-0,34%) y europio (0,01%-0,07%). Las muestras contienen torio (0,014%-0,26%), estroncio (0,13%-10,2%) y cantidades relativamente elevadas de bario (11,3%-21,4%), además de silicatos. Estos últimos fueron eliminados a través del proceso de descomposición de las muestras y los otros componentes no interfieren en la determinación de los lantánidos.

Debido a la diferencia de concentraciones que existe entre ellos, la señal se identificará con la suma de los elementos mayoritarios, en este caso serían lantano, cerio, praseodimio y neodimio.

El contenido en metales varía significativamente de una muestra a otra, pero en general, lantano y cerio están presentes a mayor concentración que neodimio y praseodimio. A la hora de realizar el análisis, estos dos niveles de concentración se pueden analizar de dos formas posibles. Por una parte se pueden realizar dos pasos de dilución de forma sistemática para alcanzar las condiciones adecuadas para la determinación, o bien estos inconvenientes se superan usando varios replicados de las muestras diluidas, porque a pesar de la baja concentración de neodimio y praseodimio, se encuentran dentro del intervalo de trabajo del sistema. La concentración existente del resto de elementos lantánidos respecto de estos elementos principales no es significativa.

En el caso del HPLC en las condiciones de análisis a pH 7,1 se obtiene la separación de todos los elementos de la serie, con una buena resolución de los picos tal como se observa en la Figura 5-16.

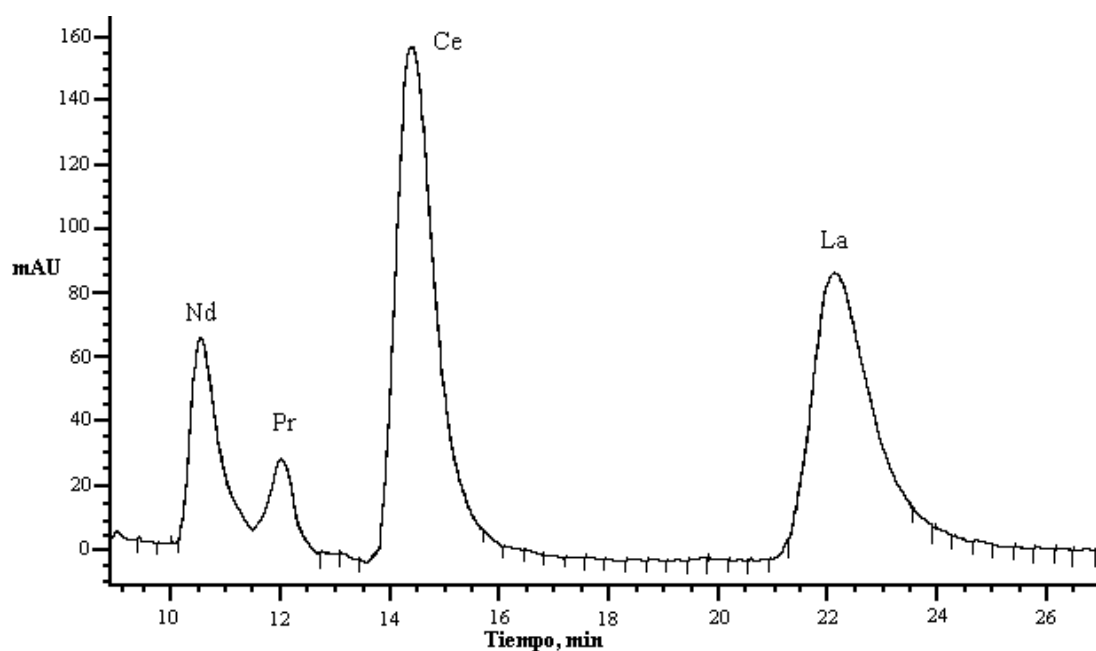


Figura 5-16. Cromatograma obtenido en el análisis de una muestra de BNII13A después de la detección post columna con XO y CPB. Columna de sílica gel con grupos octadecilo modificada dinámicamente con DDS, $7 \mu\text{m}$ C_{18} *Separon SGX RPS octadecil silica gel*, $150 \times 3,3$ mm. Fase móvil: HIBA $90 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 7,1; caudal: $0,4 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Reactivo post columna, etanol 4% en $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ tampón urotropina a pH 6,3 con XO $0,12 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y CPB $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; caudal $0,4 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Longitud de onda de detección 598 ± 2 nm; longitud de onda de referencia 580 ± 2 nm.

La efectividad de la elución de la fase móvil se puede incrementar aumentando ambos factores, la concentración de HIBA y el pH. La menor retención se observó para los lantánidos más pesados, mientras que decreciendo el número atómico se obtienen mayores relaciones de capacidad.

Por lo tanto, con el ánimo de analizar el contenido de lantano, cerio, praseodimio y neodimio en las muestras, se escogió como óptima disoluciones de pH 7,1, relativamente elevado, y concentración de HIBA 90 mmol.dm^{-3} , lo que mantiene el metal soluble.

Niveles más elevados del pH ralentizan el tiempo de análisis y causan interferencias en el análisis de la siguiente muestra, dando lugar a una desactivación gradual de la columna.

Se realizaron cuatro inyecciones por muestra y cinco puntos para la recta de calibrado de cada uno de los metales. Los datos obtenidos con el HPLC se analizaron midiendo el área de los picos con un error relativo medio del 3%.

En el caso del ICP se utilizaron alícuotas de las disoluciones de las muestras para preparar una recta de calibrado de seis puntos. El sistema realiza tres medidas por muestra de las cuales toma la media, ya que el aparato recibe muestra en continuo de forma estable mientras realiza una medida.

El resultado de ambos análisis se resume en la Tabla 5-8. La correlación de los datos se presenta en la Figura 5-17, donde la línea recta tiene una pendiente de valor 1 (coeficiente de correlación de 0,9979) para los datos de 19 puntos, en este caso no se utilizaron los resultados de la determinación de cerio en la muestra denominada DP. Si se emplean los 20 puntos, la pendiente es de 0,92 (coeficiente de correlación 0,9961).

Tabla 5-8. Análisis de las muestras de bastnasita por HPLC e ICP-AES.

Muestra	Elemento	HPLC ^c	SD ^d	ICP ^c	SD ^d
DP 0,5129 g ^a 2/98 ^b	La	1068,91	32,19	1077,90	18,65
	Ce	1418,02	7,82	1233,25	31,50
	Pr	164,64	5,45	181,25	4,25
	Nd	310,07	28,73	255,55	4,35
NNX 9 0,5094 g ^a 2/98 ^b	La	379,46	6,85	413,81	4,26
	Ce	544,52	18,01	612,33	0,68
	Pr	73,72	6,18	90,53	0,35
	Nd	176,62	5,09	149,24	1,43
BNX I/8 0,5532 g ^a 5/10 ^b	La	50,97	1,02	45,56	0,56
	Ce	81,51	3,95	68,59	0,46
	Pr	13,35	1,35	10,25	0,16
	Nd	30,41	1,16	20,36	0,26
BNX II/13 0,5136 g ^a 2/12 ^b	La	128,99	3,76	129,13	1,04
	Ce	155,66	15,60	170,21	1,23
	Pr	17,61	2,91	25,42	0,36
	Nd	54,40	0,62	40,71	0,53
BNX III/5 0,5187 g ^a 4/12 ^b	La	66,96	2,05	69,01	0,54
	Ce	123,62	6,36	109,13	1,42
	Pr	16,30	0,77	15,91	0,05
	Nd	38,14	1,56	29,14	0,17
BNX IV/8 0,5530 g ^a 3/12 ^b	La	45,19	3,66	41,08	0,77
	Ce	113,25	4,00	92,29	2,35
	Pr	15,82	0,24	13,53	0,39
	Nd	40,83	0,19	32,23	0,19

a. cantidad de muestra utilizada para la descomposición de la misma; b. Dilución de la disolución madre de muestra antes del análisis de HPLC: relación cm^3 muestra/ cm^3 agua; c. Resultados de la determinación por HPLC o ICP-AES en $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en la disolución madre de la muestra, 4 inyecciones de cada muestra en HPLC; d. Desviación estándar.

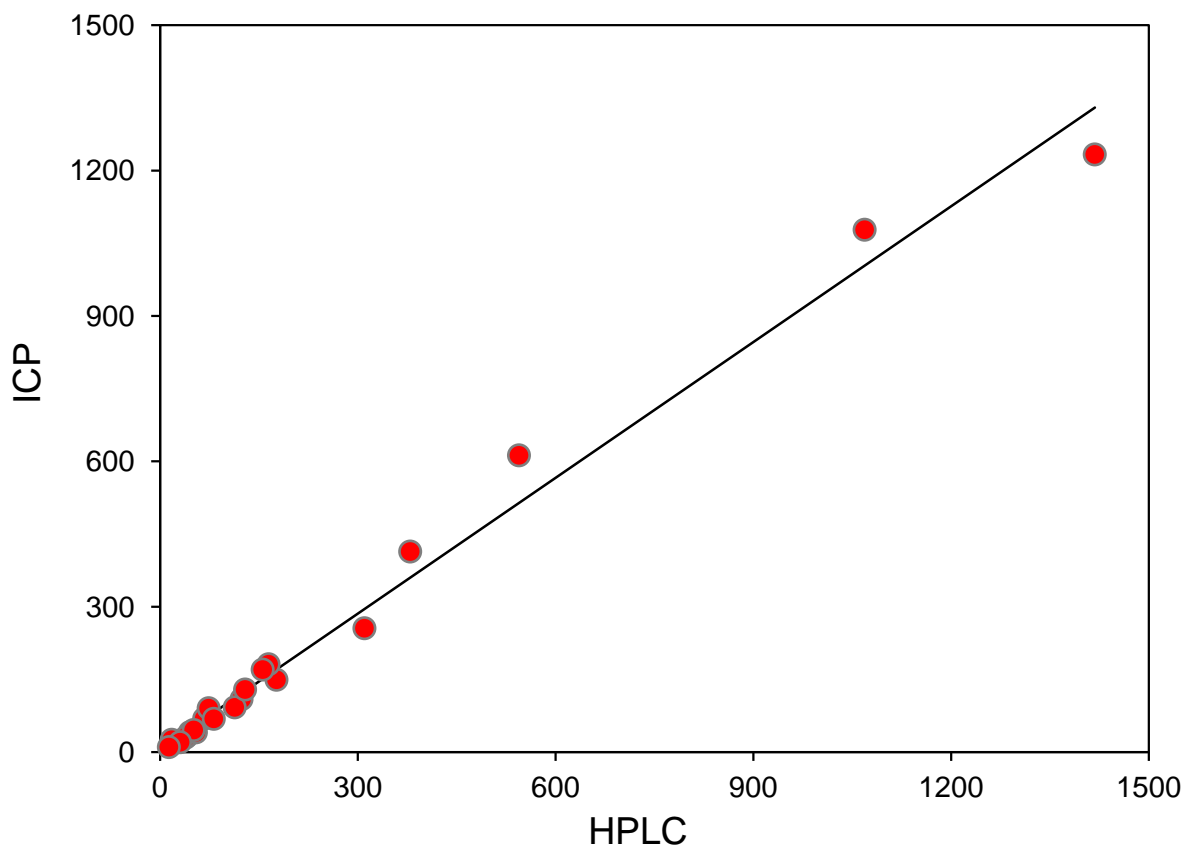


Figura 5-17. Correlación de los datos obtenidos para HPLC e ICP-AES. Los datos se recogen en la Tabla 5-8 en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, no se representan los resultados obtenidos en la determinación de cerio de la muestra DP.

En los dos casos, los resultados son muy parecidos con los obtenidos por fluorescencia de rayos X, según los valores proporcionados por el suministrador de las muestras. Sin embargo se produce una diferencia positiva a favor de estos métodos para los valores de concentración elevada.

5.5.1.2.2. Análisis de una muestra real de óxidos de lantánidos con FIA

En el caso del FIA las concentraciones de los lantánidos en las disoluciones se tienen que calcular como suma de todos los elementos que contribuyen a la señal analítica.

Se utiliza la recta de calibrado para neodimio porque es el elemento central del estudio de la presente memoria y la que en la mayoría de los casos se utilizó para saber cuál es el comportamiento del sistema de extracción con membranas líquidas. La recta de calibrado es la mostrada en la Figura 5-18 donde el intervalo de concentraciones comprende de 0 a $9\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de neodimio a un pH 1 con HNO_3 .

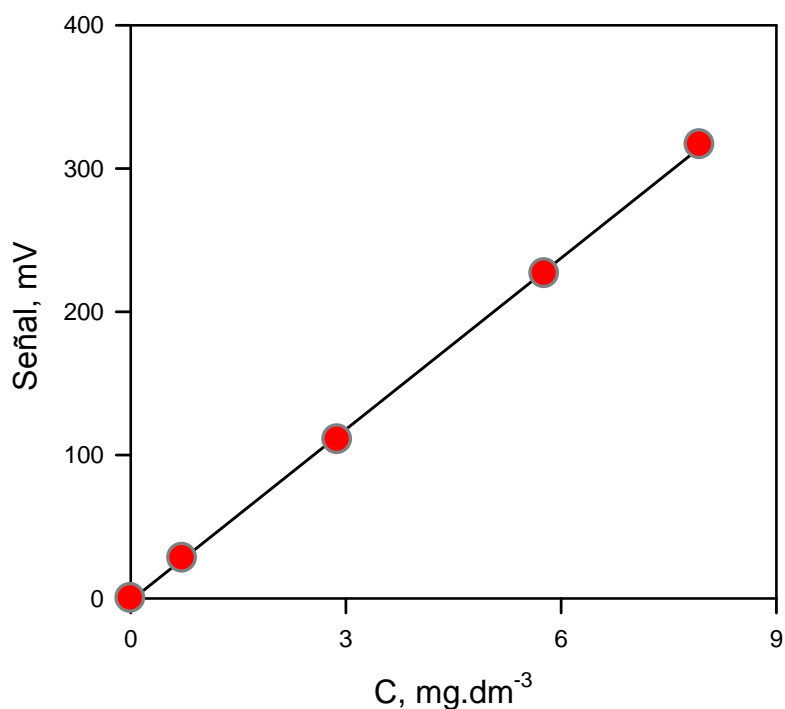


Figura 5-18. Recta de calibrado utilizada en la determinación de sumas de tierras raras. Se toma la recta correspondiente a Nd a pH1; Arsenazo III, 0,2 mol.dm⁻³; tampón formiato sódico/ácido fórmico.

A fin de que todas las disoluciones de muestras reales cayeran en este intervalo de trabajo se tuvieron que diluir al igual que se había hecho anteriormente en el análisis con HPLC e ICP. En la tabla se muestran las diluciones realizadas a las diferentes muestras.

Dilución	DP	NNX-9	BNX I/8	BNX II/13	BNX III/5	BNX IV/8
1/4 ^a			X	X	X	X
1/19 ^a		X				
1/29 ^a	X					

a: cm³ disolución/cm³ agua

Tomando la suma de las determinaciones de La, Ce, Pr y Nd realizadas con HPLC e ICP anteriormente, expresando las concentraciones en mmol.dm⁻³, se compara con el resultado obtenido con el sistema FIA.

En general muestran mejor concordancia con los resultados dados por el suministrador de las muestras, analizadas por fluorescencia de rayos X, aquellas muestras de óxidos

naturales que contienen menores cantidades de tierras raras. En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos expresados en $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de la disolución resultante del ataque de las muestras.

Muestra de bastnasita	HPLC	ICP	X Ray	FIA
DP	18,55	18,62	14,38	14,63
NNX 9	6,95	8,02	5,34	6,66
BNX I/8	1,21	1,13	1,16	1,47
BNX II/13	2,68	2,61	2,12	2,47
BNX III/5	1,59	1,59	1,44	1,48
BNX IV/8	1,34	1,27	1,39	1,34

Por lo tanto, es posible utilizar el sistema FIA para medir cualquier elemento de la serie de los lantánidos. Aunque los mejores resultados en cuanto a la determinación se obtienen utilizando la recta de calibrado correspondiente a cada metal, es posible medir la concentración utilizando la recta de calibrado de otro elemento de la serie. La señal es la suma molar de las concentraciones de metal presente en la muestra. Esto nos permite evaluar el transporte de lantánidos a través de una membrana utilizando el sistema FIA, sistema sencillo acoplable a los sistemas de membrana que se han utilizado en el presente trabajo.

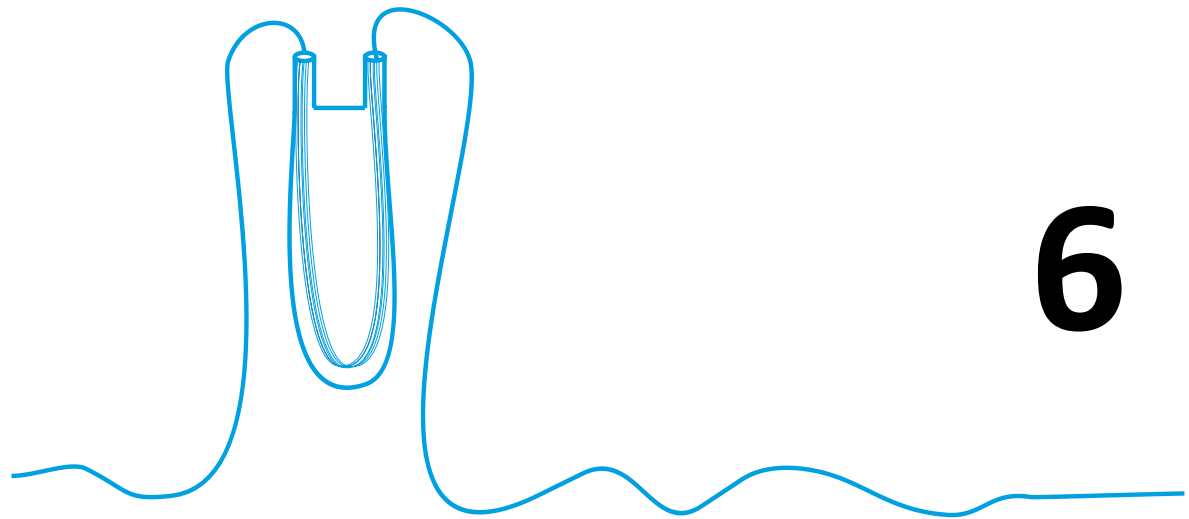
Por otra parte, en aquellos casos en los que se quiere evaluar cada metal por separado se utilizará el método de HPLC, al ser un sistema que permite utilizar muy poca muestra al contrario que con el sistema ICP-AES.

5.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Zawiska, B., Pytlakowska, K., Feist, B., et al, "Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review", *J. Anal. At. Spectrom.*, **26** (12), 2373-2390, 2011. DOI: 10.1039/C1JA10140D.
- ² Banks, C.V., Klinman, D.W., "Spectrophotometric determination of rare earth mixtures", *Anal. Chim. Acta*, **15**, 356-363, 1956. DOI: 10.1016/0003-2670(56)80067-6.
- ³ Onstott, E.I., Brown, C.J., "Absorption spectra of terbium perchlorate and terbium chloride solutions", *Anal. Chem.*, **30** (2), 172-174, 1958. DOI: 10.1021/ac60134a002.
- ⁴ Vácha, P., Vrbský, J., "Spectrophotometric determination of lanthanoids", *Sbornik Vys. Shk. Khim. Tekhnol.*, **H23**, 35, 1989.
- ⁵ Hernandez, J., Moreno, B., Perez, J., "Simultaneous spectrophotometric determination of erbium and praseodymium with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the presence of octylphenol poly(ethyleneglycol) ether (TX-100)" *Talanta*, **35** (4), 293-296, 1988. DOI: 10.1016/0039-9140(88)80088-2.
- ⁶ Amin, A. S., Mohammed, T.Y., "Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and rare earth metals with pyrimidine azo dyes and cetylpyridinium chloride", *Talanta*, **54** (4), 611-620, 2001. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00679-2.
- ⁷ Wang, N., "Direct spectrophotometric determination of Nd in mixed rare earths with semi-xylenol orange and cetylpyridinium chloride", *Talanta*, **38** (7), 711-714, 1991. DOI: 10.1016/0039-9140(91)80190-B.
- ⁸ Doležal, J., Sommer, L., "Spectrophotometric determination of cerium with 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulphonic acid and of the sum of rare earth elements with xylenol orange in the presence of cetylpyridinium bromide", *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk Brun.*, **21**, 3, 1991.
- ⁹ Havel, J., Moreno, C., Hrdlička, A., Valiente, M., "Spectrophotometric determination of rare earth elements by flow injection analysis based on their reaction with xylenol orange and cetylpyridinium bromide" *Talanta*, **41** (8), 1251-1254, 1994. DOI: 10.1016/0039-9140(93)E0044-E.
- ¹⁰ Gladilovič, D.B., Kubáň, V., "Spectrophotometric determination of lanthanides and yttrium by flow injection analysis, using chrome azurol S in the presence of cationic surfactants", *Chem. Pap.*, **42** (5), 607-620, 1988.
- ¹¹ Robards, K., Clarke, S., Patsalides, E., "Advances in the analytical chromatography of the lanthanides. A review", *Analyst*, **113** (12), 1757-1779, 1988. DOI: 10.1039/AN9881301757.

- ¹² Zachmann, D.W., "Matrix effects in the separation of rare earth elements, scandium, and yttrium and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Anal. Chem.*, **60** (5), 420-427, 1988. DOI: 10.1021/ac00156a010.
- ¹³ Grossman, A.M., Ciba, J., Jurcyk, et al, "Determination of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium in alloy steels by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry", *Talanta*, **37** (8), 815-818, 1990. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80124-X.
- ¹⁴ Schwarzenbach, G., Flaschka, H., "Complexometric Titrations", 2nd edition, p.194, Methuen, Londres, Reino Unido, 1969.
- ¹⁵ Pribil, R., "Komplexometrie", STNL, Praga, República Checa, 1972.
- ¹⁶ Cassidy, R.M., Miller, F.C., Knight, C.H., et al, "Evaluation of dynamic ion exchanger for the isolation of metal ions for characterization by mass and α -spectrometry", *Anal. Chem.*, **58** (7), 1389-1394, 1986. DOI: 10.1021/ac00298a027.
- ¹⁷ Huber, J.F.K., Jonker, K.M., Poppe, H., "Optimal design of tubular and packed-bed homogeneous flow chemical reactors for column liquid chromatography", *Anal Chem.*, **52** (1), 2-9, 1980. DOI:10.1021/ac50051a003
- ¹⁸ Karleg, B., Pacey G.E., "Flow Injection Analysis. A Practical Guide", Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1989.
- ¹⁹ Valcarcel, M., Luque de Castro, M.D., "Análisis por Inyección en Flujo", Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 1984.
- ²⁰ Růžička, J., Hansen, E.H., "Flow Injection Analysis", 2nd Ed., Wiley and Sons Inc., Nueva York, EE.UU., 1988.
- ²¹ Růžička, J., Hansen, E.H., "Flow injection analysis : Part X. theory, techniques and trends", *Anal. Chim. Acta*, **99** (1), 37-76, 1978. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)84498-6.
- ²² Scott, R. P.W., "Techniques and practice of chromatography", p. 22, New York, 1995.
- ²³ Ettre, L.S., "Nomenclature for chromatography", *Pure & Appl. Chem.*, **65** (4), 819-872, 1993.
- ²⁴ Hrdlička, A., Havel, J., Moreno, C., Valiente, M., "Micellar-Enhanced Highly Sensitive Reaction of Rare Earths with Xylenol Orange and Surfactants. Study of Reaction Conditions and Optimization of Spectrophotometric Method", *Anal. Sci.*, **7** (6), 925-929, 1991. DOI: 10.2116/analsci.7.925.
- ²⁵ Gladilovich, D.B., Kubáň, V., Sommer, L., "Determination of the sum of rare-earth elements by flow-injection analysis with Arsenazo III, 4-(2-pyridylazo)resorcinol, Chrome Azurol S and 5-bromo-2-(2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol spectrophotometric reagents" *Talanta*, **35** (4) 259-265, 1988. DOI: 10.1016/0039-9140(88)80082-1.

- ²⁶ Miller, J.C., Miller, J.N. "Estadística y Quimiometría para Química Analítica", Pearson Educación, S.A., Madrid, España, p. 115-135, 2002.
- ²⁷ Roychowdhury, P., Roy, N.K., Das, D.K., et al, "Determination of rare-earth elements and yttrium in silicate rocks by sequential inductively-coupled plasma emission spectrometry", *Talanta*, **36** (12), 1183-1186, 1989. DOI:10.1016/0039-9140(89)80049-9
- ²⁸ Špačková, A., ed., "Chemical Analysis in Geology", **2**, Central Geological Institute, Praga, República Checa, p. 14-15, 1985.
- ²⁹ Lajunen, L.H.J., Choppin, G.R., "Analytical chemistry of the lanthanides part 1. atomic absorption and plasma atomic emission spectroscopic methods", *Rev. Anal. Chem.*, **9** (3), 91-130, 1989. DOI: 10.1515/REVAC.1989.9.3.91.
- ³⁰ Winge, R.K., Peterson, V.J., Fassel, V.A., "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: Prominent Lines", *Appl. Spectrosc.*, **33** (3), 206-219, 1979. DOI: 10.1366/0003702794925895.
- ³¹ Montaser, A., Golightly, D.W., "Inductively Coupled Plasmas in Atomic Spectrometry", VCH Publishers, New York, EE.UU., 1987.
- ³² Ni, Y., Hughes, J.M., Mariano, A.N., "The atomic arrangement of bastnäsite-(Ce), Ce(CO₃)F, and structural elements of synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce), and parisite-(Ce)", *Am. Mineral.*, **78** (3-4), 415-418, 1993.



MÓDULO DE MEMBRANA LÍQUIDA

CONTENIDA

6. Módulo de membrana líquida contenida

6.1. INTRODUCCIÓN

Se conoce una gran variedad de procesos que permiten la separación y purificación de los elementos de la serie de las tierras raras.¹ Industrialmente se suele utilizar la extracción líquido líquido con uno de los cuatro extractantes siguientes, (a) TBP (tributil fosfato), (b) compuestos de amonio cuaternario, (c) ácidos carboxílicos terciarios y (d) D2EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico).² Los dos primeros extraen los metales de disoluciones acuosas de nitratos de tierras raras formando aductos, mientras que los dos últimos forman complejos con ellos, intercambiando sus protones por el metal. En todos los casos los procesos de intercambio entre ambas fases son muy rápidos. Los extractantes se diluyen en trimetil bencenos (Shellsol A) o en hidrocarburos alifáticos.

Se suelen utilizar mezcladores de dimensiones considerables de acero inoxidable para evitar la corrosión cuando se utilizan nitratos de tierras raras.

Como los factores de separación entre miembros próximos en la serie de las tierras raras son bajos se requieren entre 30 y 60 etapas de separación.³

Una planta industrial suele contener cuatro partes diferenciadas:

- (a) Una sección de carga del disolvente.
- (b) Una sección de separación a contra corriente.
- (c) Una sección de reextracción.
- (d) Limpieza del extractante para el reciclado cuando es necesario.

Una separación entre praseodimio y neodimio utilizando TBP requeriría unos flujos relativos de $1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de extractante para tratar $54 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de fase acuosa cargada. Estos datos se basan en un mezclador de 300 dm^3 cuando el sistema se encuentra en equilibrio. Este proceso requiere un contenido de $450 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ en óxidos de tierras raras.⁴ La Figura 6-1 muestra ejemplos de mezcladores y separadores de utilización industrial.

El mayor problema de este proceso radica en el gran número de etapas requeridas para la separación, lo que conlleva considerables pérdidas de fase orgánica en cada etapa, así como en la etapa de recuperación del extractante.

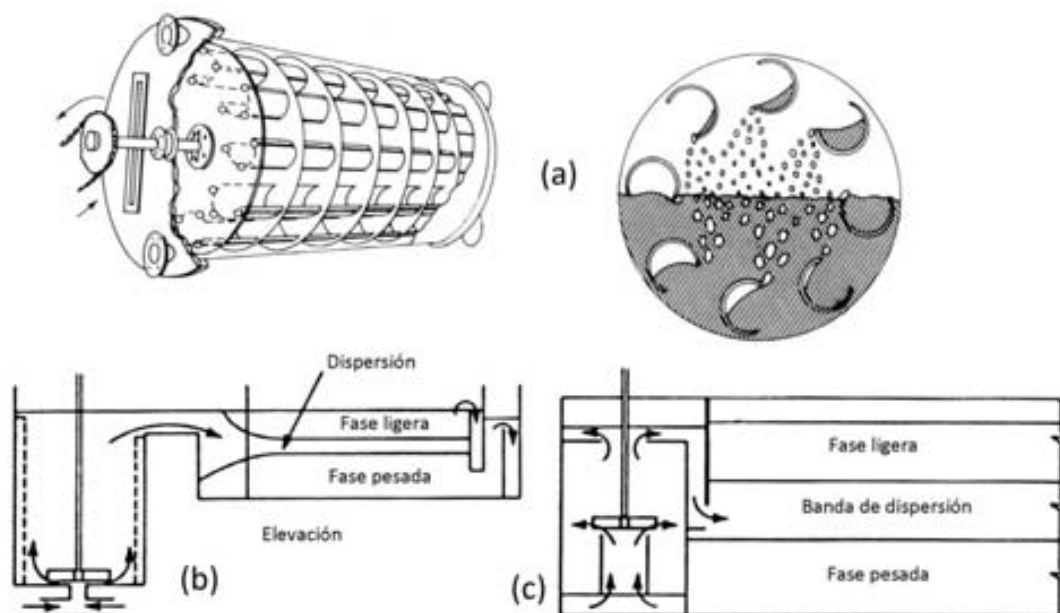


Figura 6-1. (a) mezclador Graeser de cangilones rociadores; (b) Separador General Mills; (c) separador clásico Davy Powergas.⁵

Una posible solución a la utilización de los sistemas de extracción líquido líquido, relativo al coste económico del disolvente y extractante, es el uso de la tecnología de las membranas líquidas de emulsión,⁶ pues la cantidad de disolvente necesario disminuye en al menos dos órdenes de magnitud y aumenta la eficacia del proceso de extracción. El sistema consiste en formar glóbulos de fase orgánica en una fase acuosa cargada que contienen a su vez glóbulos más pequeños de fase acuosa que actúa como receptora. Desde su invención en 1968 por Li se ha utilizado en algunos procesos industriales al nivel de planta piloto para la recuperación de cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc.^{7,8}

No se ha generalizado su uso en la industria hidrometalúrgica desplazando a las plantas ya construidas de extracción clásica debido a que, si bien su coste de inversión es muy inferior, su coste operacional viene a ser el mismo. Sin embargo podría ser una buena opción en el tratamiento de aguas residuales. Para ello el proceso ha de ser capaz de disminuir la concentración del metal por debajo de los límites legales en aguas, a la vez que la concentración de compuestos orgánicos que pasen a la fase acuosa durante el proceso se debe mantener por debajo de esos límites. El sistema no trabaja en equilibrio como ocurre en la extracción clásica, sino que es un proceso gobernado por la cinética y por lo tanto controlado por el tiempo de residencia en la

unidad de transferencia de masa, al igual que ocurre en las membranas líquidas soportadas.

El principal problema radica en encontrar las condiciones en las cuales la membrana líquida emulsionada es lo suficientemente estable para que no se rompa fácilmente y por lo tanto evite el contacto de la fase cargada y la receptora, lo que significaría la interrupción de la extracción. Para evitarlo en lo posible se añade a la fase que actúa como membrana líquida un agente con actividad superficial. Por otra parte, la membrana líquida se tiene que romper en la etapa de recuperación. El proceso completo es algo complejo y no hay situación de compromiso, por lo que se suele recurrir a la ruptura con campo electrostático.

Una solución al problema de la separación final de ambas disoluciones es la utilización de membranas líquidas en soportes poliméricos. Con este método se evitan algunos de los inconvenientes como la separación de las dos fases, pues ahora es más difícil que entren en contacto la fase cargada y la receptora, y no es necesaria una etapa de ruptura de la membrana líquida ya que en todo momento se tiene una separación física de las dos disoluciones acuosas. La configuración de una membrana líquida soportada puede ser tanto plana como tubular, siendo esta última preferible al poder implementar el proceso en continuo. Los problemas que genera este sistema provienen de la inestabilidad de la película orgánica con el tiempo, que al final significa una pérdida de eficacia, llegando a la mezcla de las dos fases cuando ésta se rompe, lo que interrumpe el proceso de extracción. Estas limitaciones la hacen poco útil para ser aplicada en un proceso a mayor escala y no han pasado del ámbito de laboratorio, para el que son unos modelos muy válidos y permiten el estudio de las condiciones óptimas del sistema al ser fáciles de preparar y requerir muy poca fase orgánica.

Existen dos posibles configuraciones en este caso, por una parte se puede utilizar una membrana laminar o bien un diseño mucho más eficaz en forma tubular. En ambos casos aparece el problema de la pérdida de fase orgánica que interrumpe el proceso de extracción, más acentuado en el caso del diseño tubular.⁹

Una solución que integraría en un mismo medio la membrana polimérica y el agente extractante serían las membranas denominadas de gel o plastificadas, en las que es un agente plastificante el que actúa de transportador. Formalmente, las membranas de

este tipo se parecen a las usadas para diálisis o electrodiálisis, pero la selectividad del transporte no es debida al tamaño o la carga de las especies, sino a la solubilidad específica del complejo formado entre la especie a extraer y el transportador en la matriz de la membrana. Sin embargo este tipo de sistemas presenta una gran resistencia al transporte.¹⁰

A fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, se idearon las membranas contenidas. En este tipo de sistemas, la membrana polimérica actúa de barrera física de separación de dos fases inmiscibles, pero a diferencia de las membranas líquidas soportadas no se forma una membrana líquida delgada que facilite el paso de una disolución cargada a una receptora, sino que más bien se trata de una membrana de volumen en la cual la membrana polimérica impide que se mezclen las fases y a la vez a través de sus poros se pongan en contacto. Con este formato la eficacia en el transporte es menor a cambio de una mayor estabilidad, bien porque la porción de fase que actúa de membrana se repone, bien porque las dos disoluciones que actúan en el sistema como origen y fin de la sustancia de interés no llegan nunca a estar físicamente cerca y por lo tanto es imposible que se mezclen.

Este sistema tiene varias posibles configuraciones. Puede ser un sistema mecánico el que ponga alternativamente en contacto el soporte polimérico con la fase acuosa y la orgánica, como describe Boyadzhiev et al¹¹ donde la rotación de láminas en forma de disco permite el contacto entre ambas fases. Sin embargo, la disposición laminar como separadora de fases inmiscibles no podría funcionar a no ser que se añadiera un soporte que aguantara más presión, pues si no, se produciría un derrame constante de una a otra fase.

Uno de los problemas que se plantean al utilizar un soporte polimérico para separar dos fases inmiscibles es, sin duda, que una de ellas pase a la otra, dando lugar a pequeñas gotas o a emulsiones dentro de ésta. Cuando la fase afín al soporte está en la proximidad de éste, espontáneamente moja la membrana y sale a través de los poros al otro lado del soporte. Este fenómeno se puede evitar si la fase no afín al polímero se mantiene a una presión igual o superior a la otra fase.¹² En el caso de un soporte polimérico hidrofóbico, donde se tenga una fase acuosa y una fase orgánica inmiscible con ésta, la configuración que se observaría sería la de la Figura 6-2.

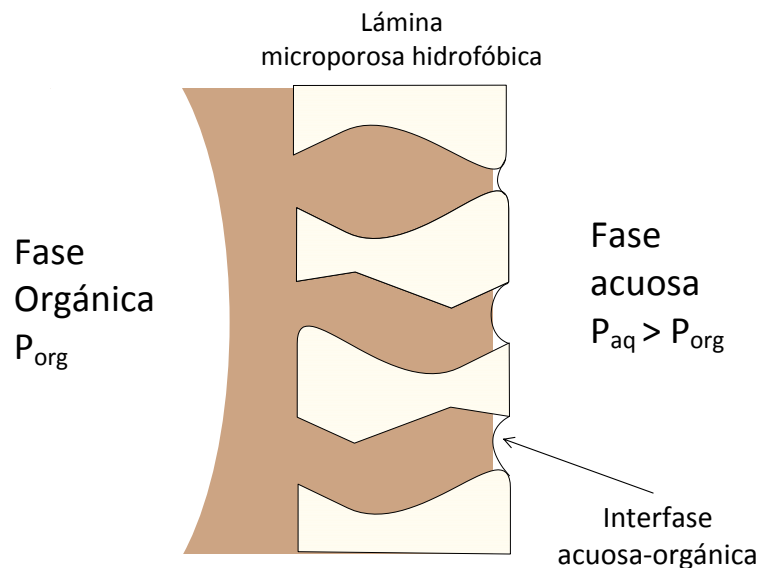


Figura 6-2. Interfase acuosa-orgánica inmobilizada en los poros de una membrana polimérica hidrofóbica; P_{aq} , presión de la fase acuosa; P_{org} , presión de la fase orgánica.

Para un sistema de extracción dado, impregnado en una membrana polimérica microporosa determinada y para un cierto intervalo de exceso de presión en la fase acuosa, se mantiene la interfase en la boca del poro; ninguna de las dos fases puede desplazarse hacia la otra. La función del soporte polimérico es mantener la interfase inmobilizada con la ayuda de la diferencia de presión entre ambas fases. Se consigue la extracción sin que una fase disperse en la otra. Los caudales de ambas fases se pueden variar en un amplio intervalo sin que se produzcan fenómenos de inundación ni de carga de una fase a la otra, mientras se mantenga correctamente la diferencia de presión. Sistemas con tendencia a emulsionar se pueden manipular sin producir emulsión.

A menos que el exceso de presión de la fase acuosa sobrepase el valor crítico ΔP_{crt} , la llamada presión de ruptura, la fase orgánica en los poros no será desplazada por la fase acuosa.

Si la membrana es hidrofílica, entonces la fase acuosa entra dentro de los poros y es la fase orgánica la que se mantiene a una presión superior. Experimentalmente se ha medido esta presión de ruptura para una serie de sistemas en los dos supuestos de naturaleza de la membrana polimérica y se ha encontrado un intervalo de diferencia de presión entre 70-480 Kpa.^{13,14}

Si la membrana microporosa se supone como una colección de poros cilíndricos de radio r_c , se puede relacionar la presión de ruptura con otras variables por la ecuación de Young-Laplace.

$$\Delta P_{crit} = \frac{2\gamma_{AO} \cos \Theta_C}{r_C} \quad (6-8)$$

Donde γ_{AO} es la tensión interfacial en el sistema orgánico-acuoso y Θ_C es el ángulo de contacto, medido desde la pared del poro a la tangente de la interfase líquido-líquido, dibujada desde el punto de contacto de las tres fases en el menisco líquido.

La interfase líquido-líquido es cóncava desde dentro del menisco.

Se han desarrollado modelos para sistemas no cilíndricos más próximos a la realidad con un ángulo efectivo de contacto Θ_{eff} .¹⁵

En ciertos casos el soluto a extraer actúa como tensoactivo, lo que hace disminuir drásticamente el valor de la tensión superficial; en estos casos se pueden elegir sistemas con un tamaño de poro más pequeño. Prasad et al proponen añadir, en algunos casos, isopropanol para incrementar la tensión superficial.¹⁶

La diferencia de presión no tiene influencia en el coeficiente de transferencia de masa debido a las magnitudes empleadas.¹⁴

Sin embargo esto no es cierto cuando ΔP está muy próximo al valor de ΔP_{crit} o es incluso mayor; pues entonces las propiedades de la interfase cambian produciéndose un cambio en la resistencia de la membrana al entrar la fase externa dentro de los poros y desplazar la fase interna.

En sistemas de fibra hueca, esta ΔP puede tener cierta influencia al deformar las paredes de las fibras así como el tamaño de los poros, especialmente cuando la fase a mayor presión se encuentra en el lumen de la fibra. La deformación en tensión produce poros de mayor tamaño reduciendo ΔP_{crit} . En el caso de deformación se obtiene el efecto contrario. Este fenómeno ha sido estudiado por Basu et al¹⁷ en el caso de fibras de nylon que poseen grandes poros con un diámetro apreciable

La configuración más idónea para sistemas de membrana contenida es la tubular, al permitir un tratamiento en continuo de las disoluciones. De ésta existen al menos dos disposiciones posibles, bien que la fase extractora esté en el lumen de la fibra hueca o bien que esté en el exterior de la misma. En el primer caso, se produce la extracción de

una fase cargada a la fase extractora de las fibras huecas en un primer módulo y a continuación en otro módulo, se produciría el paso inverso hacia la receptora.^{18,19,20} En el segundo caso, se lleva a cabo en un solo módulo que incluye dos manojos separados de fibras huecas, uno para la fase cargada y otro para la receptora. Siempre que se mantenga la fase con mayor afinidad por el soporte a menor presión que la otra, no se producirá trasvase de fases, y por lo tanto las pérdidas serían escasas, siendo reemplazadas esas cantidades desde un depósito lleno de la fase que permanece estacionaria pues no se cambia a lo largo del proceso. Normalmente es la disolución orgánica la que actúa a tal efecto al contener el agente extractante. Este método de separación se ha aplicado con éxito en varios sistemas tanto para separar gases^{21,22}, productos orgánicos por permeación simple y metales, especialmente de disoluciones acuosas.^{23,24,25} Una solución global para el tratamiento de aguas es utilizar un manajo de fibras huecas para la entrada y una membrana contenida, mientras que se usan dos manojos distintos que actúan de fase receptora lo que permite la separación y concentración de especies que de otra manera necesitarían de un tratamiento consecutivo al primero.²⁶

En este capítulo se aplicará el sistema químico utilizado en capítulos anteriores para la recuperación de lantánidos de disoluciones acuosas, utilizando para ello un dispositivo de membrana líquida contenida sobre un polímero tubular microporoso.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. Reactivos y disoluciones

6.2.1.1. Reactivos

- Nitrato de Neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS [16454-60-7]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Óxido de Holmio (Ho_2O_3 , CAS[12055-62-8]); sólido, >99,9%, PA, Fluka (Suiza).
- Nitrato Sódico (NaNO_3 , CAS [7631-99-4]); sólido, PA, Lachema (República Checa).
- Ácido Nítrico (HNO_3 , CAS[7697-37-2]); 65% PA, Lachema (República Checa).
- Hidróxido Sódico (NaOH , CAS[1310-73-2]); sólido, 98%, Lachema (República Checa).
- Ácido Etilendiaminotetraacético, sal disódica (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CAS [6381-92-6]); sólido, PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo (PbCl_2 , CAS [7758-95-4]); sólido, 97%, PA, Panreac (España).
- Biftalato Potásico ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, CAS [877-24-7]); sólido, PA, Panreac (España).
- Fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, CAS [77-09-8]); sólido, PA, Merck (Alemania).
- Hexametilentetraamina (Hexamina o Urotropina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, CAS [100-97-0]); sólido, >99.5%, PA, Fluka (Suiza).
- Formiato Sódico (CHNaO_2 , CAS [141-53-7]); sólido. PA, Fluka (Suiza).
- Ácido di-2etilhexilfosfórico ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$, CAS [298-07-7]); 96%, PA, Koch-Light Lab. (Reino Unido).
- Fracción ligera de n-alcanos (fracción ligera del dodecano: C_{10} 5,4; C_{11} 40,6; C_{12} 40,4; C_{13} 13,1 wt.%); peso molecular medio 164,2; densidad $0,743 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Slovnaft (República Eslovaca).
- Arsenazo III (2,7-bis(o-arsonofenilazo)-1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfonato sódico, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$, CAS [1668-00-4]); sólido, PA, Fluka (Suiza).
- Pegamento de dos fases CHS Epoxy 1200, Barvy a Kaky RP (República Eslovaca).

6.2.1.2. Disoluciones

- Disoluciones madre de neodimio y holmio, a una concentración de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en medio NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, preparadas mediante el método explicado en capítulos anteriores.

- Disolución de EDTA 5 mmol.dm^{-3} , estandarizada del modo indicado en capítulos anteriores.
- Disolución de fenolftaleína 5 g.dm^{-3} , disuelto en $\text{H}_2\text{O:EtOH (1:1)}$.
- Disolución reguladora de formiato sódico/ácido fórmico, preparada con formiato sódico para una concentración de $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ y adición de ácido nítrico $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ hasta el pH de 3,15.
- Disolución del reactivo para la determinación en el sistema FIA: una disolución tampón de formiato sódico/ácido $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ conteniendo Arsenazo III a una concentración de $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. Se ajustó el pH a 3,15.
- Disolución de carga: se toma la cantidad necesaria de la disolución madre para preparar suficiente cantidad a fin de no cambiar la misma en una serie de experimentos; se ajusta el pH con HNO_3 o NaOH diluido hasta el valor deseado y se ajusta la fuerza iónica a un valor de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ con NaNO_3 .
- Membrana líquida: disoluciones orgánicas para utilizarlas como membrana líquida, preparadas tomando la cantidad necesaria de extractante por pesada y enrasando hasta el volumen deseado con fracción ligera de n-alcanos.

6.2.2. Aparatos

- Espectrofotómetro ATI-UNICAM 8625 UV/VIS (Reino Unido).
- Bomba peristáltica Minipuls 3, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon™ para bomba peristáltica de diámetro interno 1,02 mm, Elkay (EE.UU.).
- Válvula de inyección modelo 5041, Rheodyne (EE.UU.), con canales de diámetro interno 0,7 mm y un volumen de inyección de $30 \mu\text{l}$.
- Celda de flujo para FIA de $80 \mu\text{l}$ de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Capilares de teflón de diámetro interno 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- pH-metro modelo Ion Analyzer 3040, Jenway (Reino Unido), equipado con un micro electrodo de vidrio.
- Módulo de vidrio de membrana tubular, PV10, conteniendo 20+20 fibras huecas, de fabricación propia.

- Membrana tubular: fibra hueca microporosa de polipropileno utilizada como soporte sólido, con un diámetro externo de 300 μm y un diámetro interno de 240 μm , ϵ 30%, Celgard X10, Hoechst, (EE.UU.)
- Bomba peristáltica Z2pp, Zalimp (Polonia).
- Bomba de pistón Micro-dose 335A, Unipan (Polonia).
- Tubos de Viton™ para bomba peristáltica de diámetro interno 3 mm, Unipan (Polonia).
- Tubos de polipropileno y PTFE de diámetro interno 4 mm, así como racores de PTFE, Bohlender (Alemania).
- Válvulas de presión de PTFE, Alborg (EE.UU.)
- Sensores de presión húmedo húmedo PX26-030DV y presión final PX180-030GV, Omega (EE.UU.).
- Baño termostático Haake B3, Fisons (EE.UU.).

6.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS.

La concentración de neodimio y holmio fue seguida mediante la reacción colorimétrica con Arsenazo III a 660 nm, usando un sistema FIA, tal como se ha descrito en el capítulo 5. El sistema FIA utilizado consta de dos canales: el canal de tampón, que pasa a través de la válvula de inyección arrastrando la muestra y el canal de reactivo. El montaje del sistema se mostraba en el capítulo anterior.

6.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.4.1. Sistema químico

El sistema químico escogido para estudiar la extracción de lantánidos con D2EHPA, mediante el uso de una membrana líquida contenida, fue:

- Disolución acuosa de carga: medio nitrato con una fuerza iónica de 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y pH 2.
- Disolución acuosa receptora: ácido nítrico 1,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- Disolución orgánica, que actuará como membrana líquida contenida: D2EHPA disuelto en fracción ligera de n-alcanos.

La elección de estas disoluciones vino motivada por ser las encontradas como idóneas mediante el estudio realizado con membranas líquidas de volumen en el capítulo 4 dedicado a la cinética del transporte, especialmente el pH inicial para evitar la aparición de precipitado, ya que este podría fácilmente obstruir el lumen de las fibras huecas microporosas que es de sólo 240 μm .

6.4.2. Estudio del sistema de membrana líquida contenida.

Como se ha mencionado en la introducción, este sistema consiste básicamente en utilizar un soporte microporoso hidrófobo para que actúe como barrera física (separador) entre ambas disoluciones inmiscibles. Se escogió un modo de operación a contracorriente al ser el más eficaz, pasando las disoluciones acuosas una sola vez por el sistema, cada una de ellas con un caudal diferente. La columna se dispuso en posición vertical. El punto más importante es sin duda mantener una presión superior en la fase que no tiene afinidad por el soporte que en la fase que sí lo tiene. En este caso, es la disolución orgánica la que posee esta afinidad y por lo tanto es imprescindible mantenerla a una presión inferior a las otras dos fases, a fin de conservar la interfase estática en la boca de los poros de la fibra hueca.

Si por alguna razón la presión en algún punto del sistema se invierte o se iguala, entonces, debido a esta afinidad, la disolución orgánica pasaría a dispersarse en la otra fase y se produciría una pérdida de membrana. El diseño del sistema hace que estas pérdidas sean poco importantes pues se dispone de un depósito que añadiría aquella disolución orgánica disipada, lo que evita uno de los inconvenientes más grandes encontrados en la aplicación de las membranas líquidas soportadas: la vida operacional de las mismas. Sin embargo, no es una buena solución al problema pues la disolución acuosa que se recupera a la salida del mismo contendría pequeñas gotas de disolución orgánica. Para que el sistema no se contamine con la fase orgánica se tendría que añadir un separador de fases al final del mismo. Este problema se suele presentar más de lo deseado pues al ser fibras con diámetro interno muy pequeño, la pérdida de presión a lo largo del sistema es un factor importante, especialmente al final del mismo. Este fenómeno se puede valorar a través de la ley de Hagen-Poiseuille para la caída de presión en un líquido newtoniano incompresible²⁷:

$$\Delta p = \frac{32\eta L v_{media}}{D_{fibra}^2} \quad (6-9)$$

donde η es la viscosidad dinámica del disolvente, L la longitud de la fibra, v_{media} la velocidad media lineal a través del lumen de la fibra y D_{fibra} es el diámetro de la misma. Como se puede observar en la relación mostrada, la caída de presión es directamente proporcional a la velocidad e inversamente proporcional al cuadrado del diámetro. En nuestro caso el diámetro es muy pequeño y fijo, con lo que el único parámetro sobre el cual se puede operar es la velocidad, y por lo tanto el caudal de la disolución, de tal manera que no puede ser muy elevado.

La diferencia de presión entre la disolución de carga y la membrana líquida y entre la disolución receptora y la membrana líquida se mantiene aproximadamente en 40 kPa. Esta diferencia de presión se toma a mitad de altura del sistema. Sin embargo, la caída de presión puede ser importante especialmente a velocidades altas como se desprende de la ecuación (6-9), y por tanto, la diferencia de presión disminuye especialmente al final del módulo, donde ésta puede ser cero e incluso invertirse, lo que provocaría el paso de la membrana al lumen del sistema al ser esta fase la que tiene mayor apetencia por el soporte polimérico. Esta pérdida no sería importante pues la membrana perdida se restituye de los depósitos laterales del sistema. Este fenómeno es más importante en el canal de la fase de carga puesto que normalmente se escogerá un caudal alto para incrementar el volumen de muestra tratada, mientras que en el caso de la disolución receptora se escoge un flujo menor pues el objetivo del sistema es enriquecer con metal la disolución. Incluso poniendo varios módulos en línea no se resolvería este inconveniente a menos que se insertara una bomba intermedia para reimpulsar la fase. Una forma de disminuir este problema pasa por disponer los canales de disolución acuosa a una altura superior a la de la membrana, con lo que se consigue una presión hidrostática superior en todo momento en la disolución acuosa.

En la Figura 6-3 se muestra un esquema del sistema utilizado, PV-10, donde se puede apreciar cómo se controla la presión en todo momento mediante la utilización de manómetros especialmente diseñados para controlar la presión entre líquidos.

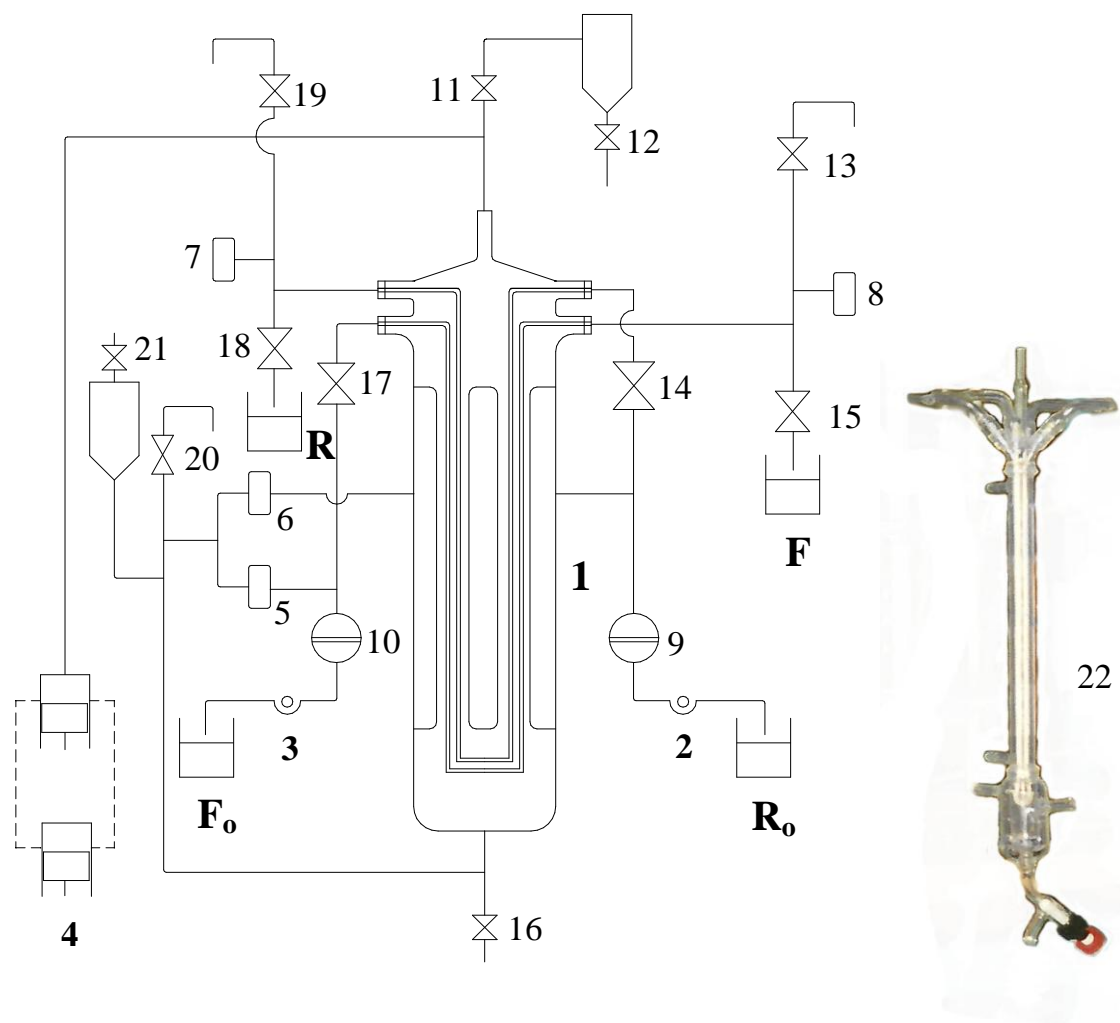


Figura 6-3. Diagrama del sistema PV10. (1) módulo de membrana líquida contenida, (2) bomba disolución cargada, (3) bomba disolución receptora, (4) bomba de pistón que produce pulsaciones en la membrana, (5-8) manómetros, (9,10) filtros, (11-21) válvulas, (F₀) disolución cargada inicial, (R₀) disolución receptora inicial, (22) detalle del módulo real.

Los manómetros están conectados a una tarjeta de entrada/salida en un ordenador personal compatible IBM. Mediante la utilización del programa *Sample System* versión 5.5,²⁸ se controla cada treinta segundos la lectura de cada manómetro, y se compara con un valor de presión límite para la diferencia de presión entre fases. En este caso ésta se estableció en 120 kPa, a partir de la cual el programa corta la electricidad de las bombas y por lo tanto el sistema se para. De esta manera se evita la aparición de una fuerte presión en el sistema que podría romper las fibras, pues éstas son de un diámetro interno muy pequeño. El sistema de control toma una medida de la presión en el canal de la fase de carga y de la fase receptora, además mide la diferencia de presión tanto entre la fase de carga y la fase orgánica, como entre la fase receptora y

la fase orgánica y por último toma una medida de la caída de presión en cada uno de los canales de fase acuosa. También se evita que cualquier partícula en suspensión entre en el sistema disponiendo un filtro de vidrio a la entrada de cada uno de los canales en el módulo.

Los canales de cada una de las fases acuosas son de polipropileno, mientras que en el caso de la fase orgánica éstos son de PTFE de un diámetro interno de 4 mm.

El caudal de cada fase acuosa se controla mediante bombas peristálticas independientes. Para incrementar la presión de cada uno de estos canales se coloca una válvula de cierre de PTFE, cuya mayor o menor apertura determina la presión.

La temperatura del sistema se mantiene a 25°C mediante un baño termostatzado que hace circular agua por una camisa que rodea tanto el cuerpo central como el depósito final de fase orgánica del módulo de vidrio.

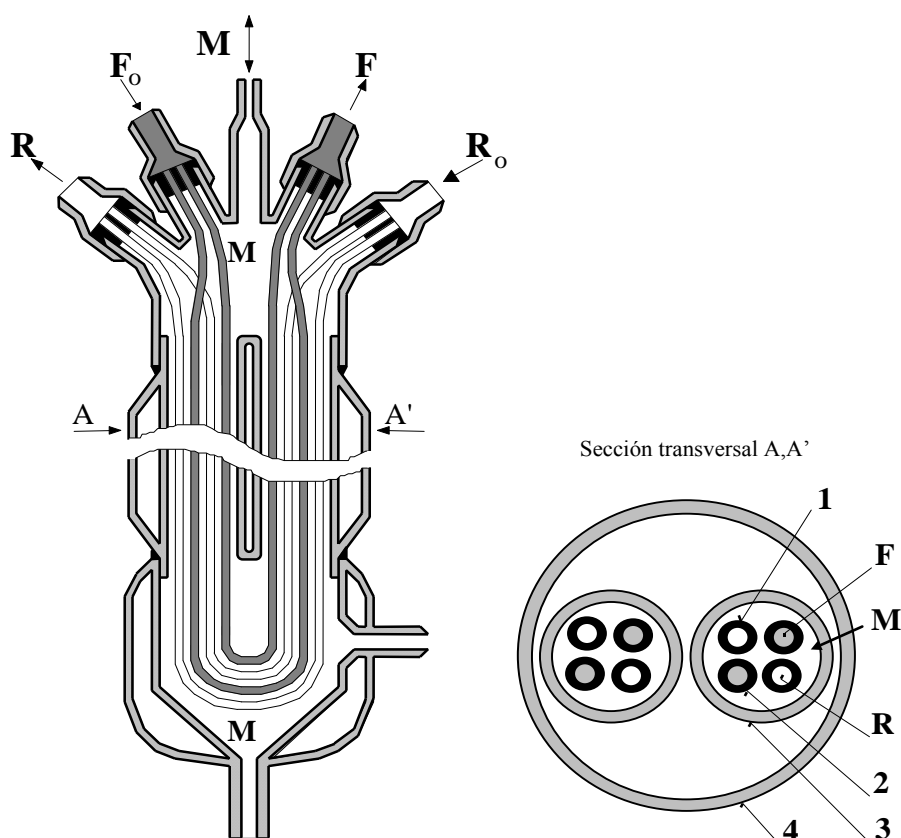


Figura 6-4. Esquema del extractor de fibra hueca PV-10 con dos manojos distribuidos de fibras huecas (HF). F: Disolución de carga, M: Fase orgánica, R: Disolución receptora. 1: HF microporoso para la extracción, 2: HF microporoso para la alimentación, 3: tubo de vidrio, 4: Camisa termostática de vidrio.²⁹

El módulo tiene una altura total de 48 cm, con un volumen interno para la fase membrana de 16 cm³, aunque el volumen de fase orgánica directamente en contacto con las fibras es de 1,6 cm³. Las fibras utilizadas poseen un diámetro interno de 240 μm y un diámetro externo de 300 μm, la porosidad es ε=0,3, con una longitud efectiva de 51 cm. En la Figura 6-4 se muestra un esquema del módulo de extracción donde se puede observar la disposición de los dos manojos de fibras. El número de fibras por manajo es de 20, disponiendo de uno para cada fase acuosa.

El área efectiva de transferencia de masa es de 77 cm², con una relación de área efectiva por volumen de las fibras de 25 cm⁻¹. La fracción de empaquetamiento, Φ, del módulo es del 34 % calculada según la ecuación:

$$\Phi = \frac{A_f \cdot N}{A_s} \quad (6-10)$$

donde A_f es el área de la sección de la fibra, N es el número total de fibras y A_s es el área de la sección del tubo de vidrio que sirve de soporte a las fibras.

El pegado de las fibras al módulo de vidrio se realizó con un pegamento epoxi de dos componentes con un tiempo de reacción estándar. Con este pegamento se pegan entre sí también las diferentes piezas de vidrio. Las fibras se cortan a ras de la pieza de vidrio cuando el pegamento no está del todo endurecido, al cabo de unas ocho horas.

Se puede definir un grosor efectivo de membrana, l_e , en una membrana líquida contenida como el grosor de una capa líquida hipotética que tiene la misma resistencia a la transferencia de masa que la membrana líquida contenida con ese área de transferencia de masa.³⁰ En el caso de la separación de gases se han utilizado ecuaciones de difusión, pero para membranas líquidas contenidas una aproximación sencilla es el análisis geométrico en un manajo de fibras. Se puede considerar que el manajo de fibras ocupará el mayor espacio disponible. Se estima el valor de l_e calculando el diámetro equivalente, D_e , de un círculo que contiene la membrana líquida alrededor de cualquier capilar de diámetro externo D_o , en una celda unidad cuadrada:

$$l_e = \frac{1}{2}(D_e - D_o) \quad (6-11)$$

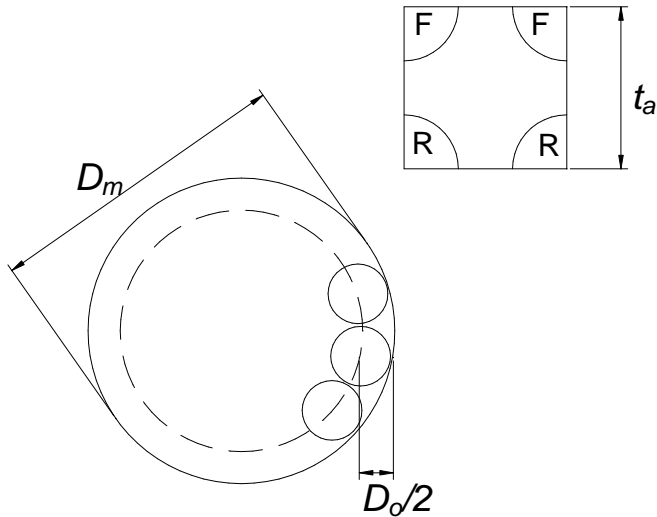


Figura 6-5. Celda unidad cuadrada utilizada. t_a , arista de la celda; D_o , diámetro externo de la fibra; D_m , diámetro del manojito de fibras.

Para la celda cuadrada el valor de t_a viene dado por:

$$t_a = \frac{D_m - D_o}{4N} \left(\pi + \sqrt{\pi(\pi + 4N)} \right) \quad (6-12)$$

siendo N el número total de fibras, y estando relacionado con D_e mediante la ecuación:

$$D_e = \sqrt{\frac{8t_a^2}{\pi} - D_o^2} \quad (6-13)$$

En el caso del módulo utilizado el manojito de 40 fibras posee un diámetro real $D_m=0,28$ cm, la arista obtenida es $t_a=4,03 \cdot 10^{-2}$ cm y el diámetro equivalente es $D_e=5,7 \cdot 10^{-2}$ cm. Aplicando la ecuación (6-11) se obtiene el valor de grosor efectivo de membrana líquida $l_e=1,34 \cdot 10^{-2}$ cm.

Prácticamente en todos los módulos de membrana líquida descritos, ya sean comerciales o de fabricación propia, la membrana orgánica permanece estática.

En nuestro caso, la membrana líquida posee movimiento mediante la aplicación de un pulso que se introduce en el sistema con una bomba de pistón en circuito cerrado. Se ha demostrado³¹ que operando de esta forma se incrementa el flujo de masa en un 40 %. Incrementando a la vez la frecuencia de pulso y la amplitud del mismo, se alcanza rápidamente un estado estacionario.

Un valor utilizado para correlacionar la transferencia de masa en el módulo sería la velocidad del pulso.³² En nuestro caso, trabajos previos con el sistema Zn-DEHPA³³ encontraron un valor de $14 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, que fue escogido para nuestro montaje.

Se dejó que el sistema operara durante ocho horas, al cabo de las cuales se empieza a tomar una muestra de cada fase cada hora. Se considera que se ha alcanzado el estado

estacionario cuando se obtiene un valor constante de concentración en tres muestras consecutivas.

6.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.5.1. Membrana líquida contenida

Actualmente sigue siendo la extracción el método más utilizado para la separación de lantánidos. Según se vio en el capítulo dedicado a la membrana líquida soportada, las condiciones óptimas para la extracción se alcanzaban cuando se utilizaba una concentración elevada de ácido en la fase receptora. Sin embargo esta concentración no puede ser muy alta pues el ácido nítrico posee unas propiedades oxidantes muy significativas. Se puede apreciar este fenómeno en el cambio de color que sufre la fase orgánica con el tiempo de contacto, de tal manera que se estimó como concentración optimizada $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, pues a partir de la misma no se obtiene un mayor rendimiento.

En principio, una vez alcanzada la concentración de protones necesaria para la reextracción, sólo se consigue un aumento de velocidad en la misma. La principal diferencia de operación del sistema de membrana líquida de volumen con el de membrana líquida contenida que se propone, se encuentra en que en este último se pretende alcanzar un estado estacionario que permita el tratamiento de grandes volúmenes de fase cargada sin pérdidas significativas de la fase orgánica. Las disoluciones acuosas sólo pasan una vez por el sistema, midiéndose la concentración del metal a la entrada y a la salida del mismo en cada uno de los canales. La cantidad de materia que entra y sale del mismo es por tanto una función de la concentración del metal en la disolución acuosa y del caudal de cada canal.

Se pretende alcanzar con este sistema dos objetivos, por una parte la separación del metal y por otra la concentración del mismo. El uso de un extractante no selectivo impide obtener buenos rendimientos en la separación de un metal respecto de otro. Normalmente se ha optado por poner énfasis en la separación a través del distinto comportamiento en la reextracción, como se vio anteriormente. Sin embargo, si se pretende utilizar el sistema de una forma continua, las condiciones utilizadas llevarían a acumular el metal no extraído en la membrana. Si la concentración del mismo

alcanza valores elevados se podría llegar a la precipitación del complejo entre el extractante y el metal, como se vio anteriormente en esta memoria.

El segundo objetivo es más fácil en la concepción, pues al ser la cantidad de materia que entra y sale del sistema constante en el estado estacionario, y función de la concentración del metal y del caudal, si se disminuye este último en la fase recetora se obtendrá una mayor concentración. El límite del sistema será un problema técnico a la hora de alcanzar un mayor o menor caudal, pues superado un valor de caudal determinado y por lo tanto de velocidad lineal por fibra dentro de la membrana, el número de Reynolds alcanzaría un valor cercano a un régimen turbulento que podría destruir las fibras y disminuir la vida operativa del sistema.

Para evaluar el rendimiento del sistema se utilizaron básicamente dos parámetros, por un lado se calculó un coeficiente global de transferencia de masa y por otra el flujo total de materia de un lado a otro de la membrana. Cuando la membrana microporosa que actúa de soporte para una membrana líquida posee una forma tubular, las áreas interfaciales de ambos lados de la membrana son diferentes.

El coeficiente global de transferencia de masa se puede obtener basándose tanto en el diámetro interior como en el exterior de la membrana tubular. Para calcular un coeficiente global de transferencia de masa se puede definir localizado en el área superficial que sirve como interfase,³⁴ la cual se supone que se encuentra en la boca de los poros por el lado interior si la fase acuosa circula por el interior y la orgánica por el exterior de la misma. Esta interfase se considera estática al tener una sobrepresión entre ambas fases para evitar el paso de la fase orgánica a la acuosa.

La estequiometría de la extracción de equilibrio de neodimio con D2EHPA se puede escribir como^{35,36}



El flujo de neodimio a través de la interfase de la membrana tubular se puede describir mediante la ecuación

$$J = K_p \cdot A_F \cdot \varepsilon (C_{Fm} - C_{RFm}) \quad (6-15)$$

donde K_p es el coeficiente global de transferencia de masa, A_F es el área de la superficie interior de la membrana tubular en el manajo de fibras de carga, ε es la porosidad de la pared del soporte tubular y C_{RFm} es la concentración media de

neodimio en la fase de carga, referido a la de la fase receptora ($C_{Rfm}=C_{Rm} D_R/D_F$), donde D es el coeficiente de distribución en la fase receptora, R , y cargada, F , respectivamente).

En el estado estacionario, a partir del balance de materia se obtiene

$$J = Q_F(C_{F0} - C_F) = Q_R(C_R - C_{R0}) \quad (6-16)$$

donde Q es el caudal de la fase cargada, F , y receptora, R , respectivamente.

Cuando se utiliza una disolución receptora eficiente, el valor de D_R es pequeño y por consiguiente el valor de C_{Rfm} tiende a cero, especialmente para valores altos de D_F . Cuando se combinan ambas ecuaciones para el flujo se puede estimar el coeficiente global de transferencia de masa a partir de los valores experimentales.

6.5.1.1. Variación del caudal de la fase cargada.

En el sistema estudiado, el parámetro del caudal del canal de la fase cargada se convierte en un parámetro muy importante, pues viene a determinar en qué medida se puede conseguir un mayor rendimiento al aumentar la cantidad de materia que puede ser extraída por unidad de tiempo. Este parámetro representa la agitación en sistemas de membrana líquida soportada. Globalmente cuando se incrementa el caudal de la disolución acuosa que actúa como fase cargada de metal, aumenta el flujo de materia por unidad de superficie, pero a la vez se observa un menor rendimiento del sistema de extracción, aunque este último es grande incluso con un tiempo de contacto total muy corto.

En la Figura 6-6 se puede observar cómo el coeficiente global de transferencia de masa aumenta ligeramente al aumentar la velocidad lineal, lo que podría indicar que la resistencia en la fase de carga juega algún papel en la transferencia del neodimio de un lado al otro de la membrana, pues con el aumento del caudal se produce un incremento de la convección en dicha fase, que provoca el aumento del coeficiente de transferencia, hasta que se obtiene un valor prácticamente constante del mismo.

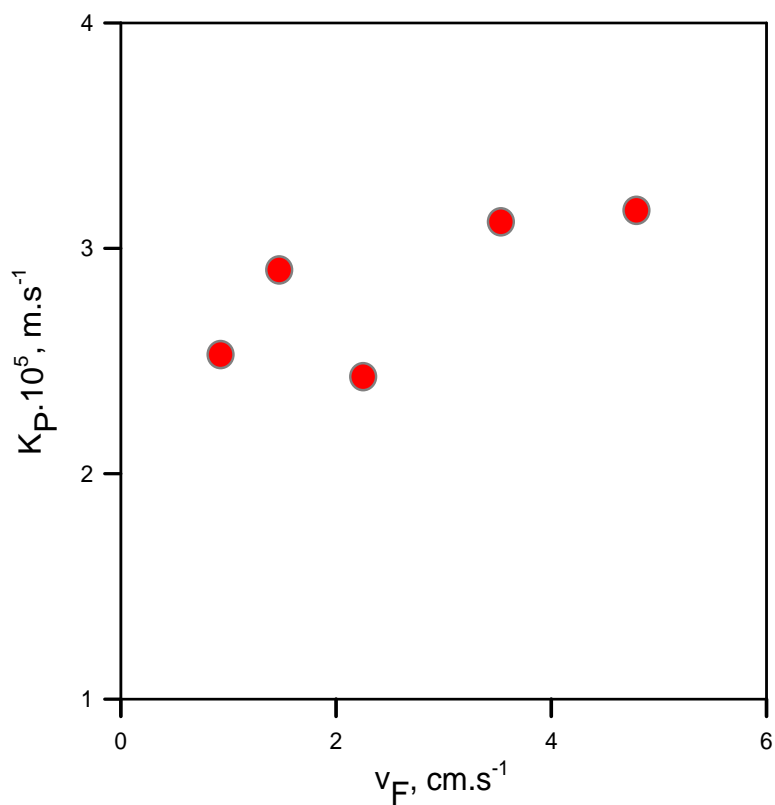


Figura 6-6. Variación del coeficiente global de transferencia de masa con la velocidad lineal en el lumen de la fibra.

Así mismo el flujo de metal en el canal de disolución receptora aumenta al incrementar la velocidad como se muestra en la Figura 6-7.

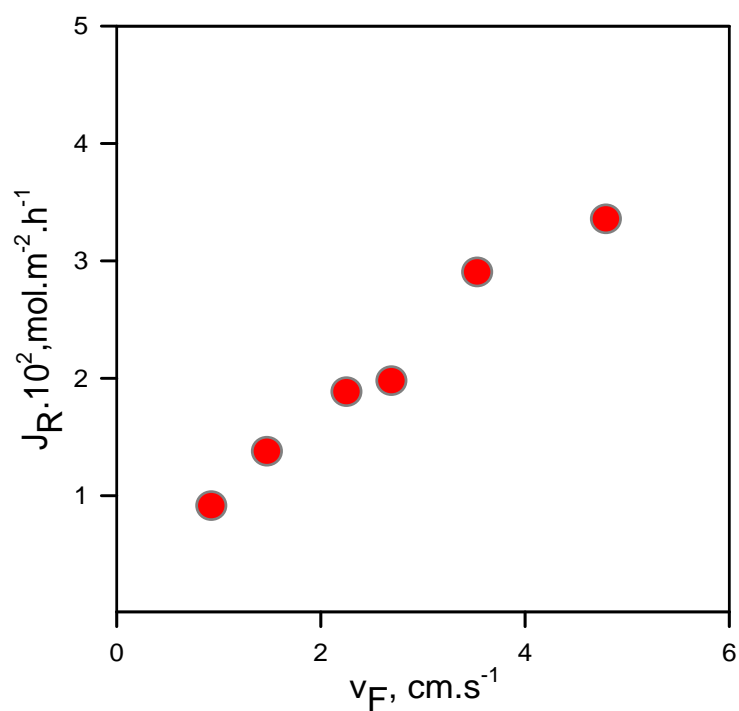


Figura 6-7. Variación del flujo de neodimio cuando varía la velocidad lineal en el canal de disolución cargada.

Sin embargo al pasar de una cantidad de metal de $1,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ a $9,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ y por tanto disminuir el tiempo de contacto, se muestra una pérdida de eficacia en el proceso como ya se había comentado y que se muestra en la Figura 6-8.

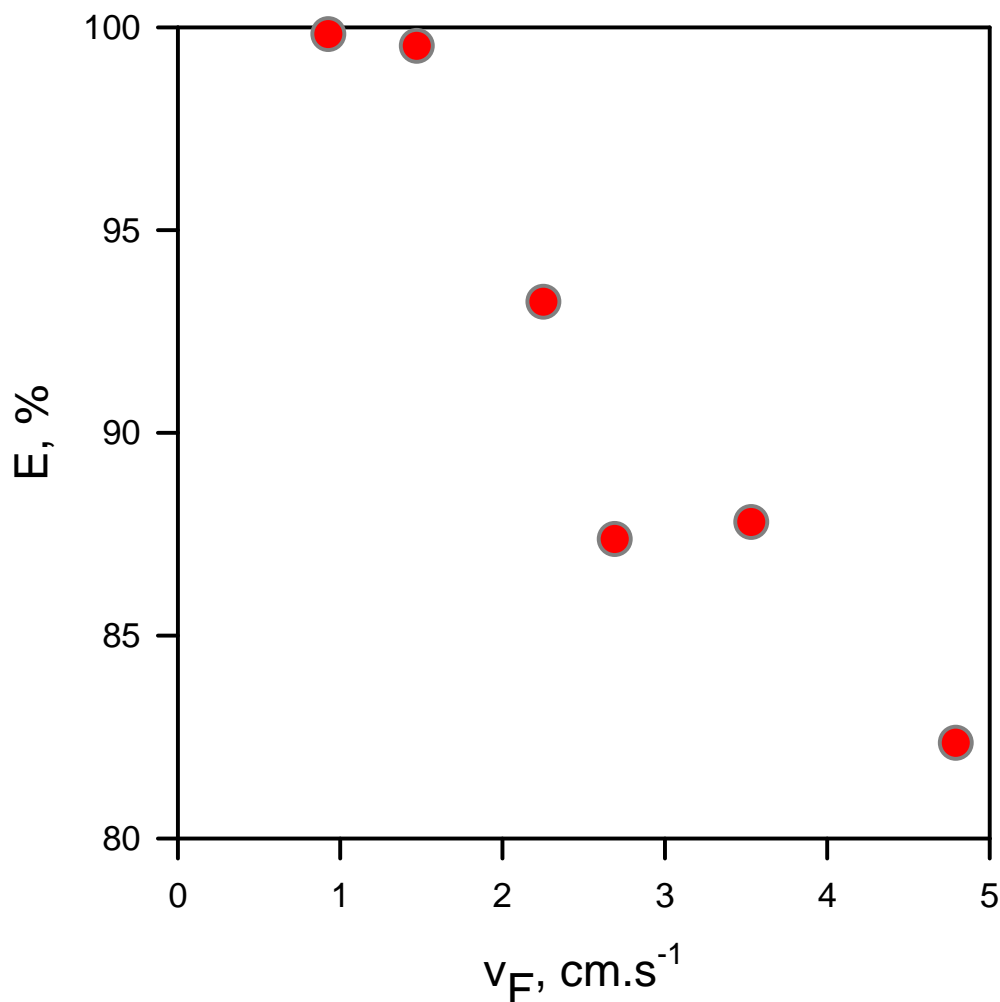


Figura 6-8. Variación de la eficacia de la extracción con la velocidad lineal.

6.5.1.2. Variación de la concentración de metal en la fase cargada.

Otro de los parámetros que influyen en el sistema es la concentración de entrada del metal por el canal de fase cargada, pues determinará cuánto metal entra por unidad de tiempo y dará una medida del límite del sistema para procesarlo. Ya se observó cuando se trabajó con el módulo de membrana de volumen que cuando se alcanza una determinada concentración de metal en la fase orgánica éste puede llegar a precipitar en forma de complejo. La concentración de éste en el estado estacionario tiene una relación con el coeficiente de distribución del metal lantánido entre la fase acuosa y la fase orgánica que contiene el extractante, en este caso D2EHPA. En las condiciones en

las que se realizaron los experimentos, se puede considerar un coeficiente de distribución alrededor de 100. Cuando se incrementa la concentración de la fase cargada el valor del coeficiente global de transferencia de masa decrece como se observa en la Figura 6-9. En el estudio de la cinética de la extracción se vio que la constante de velocidad de extracción era prácticamente independiente de la concentración de la fase cargada.

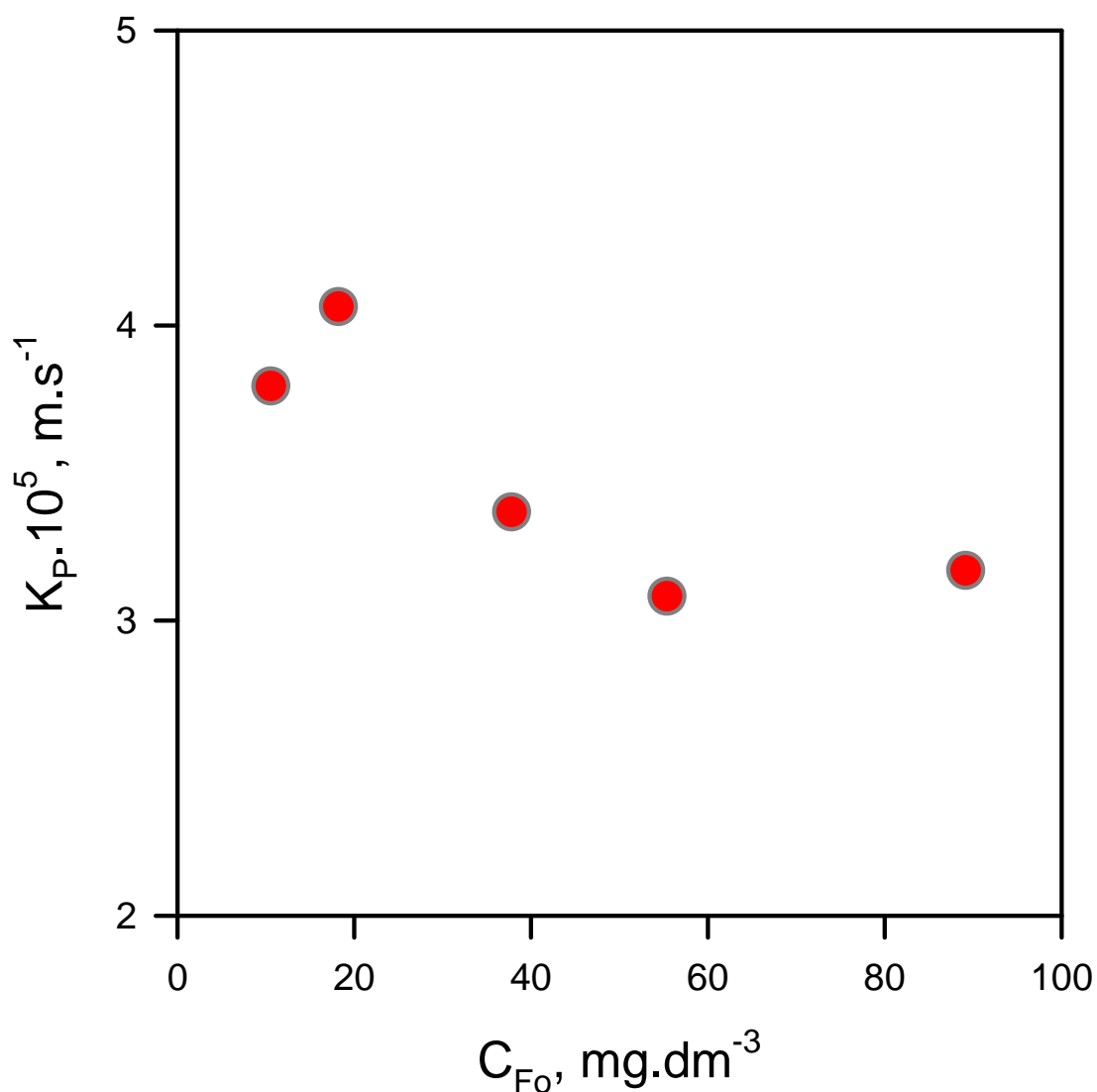


Figura 6-9. Variación del coeficiente global de transferencia de masa con la concentración inicial de la disolución cargada.

El flujo de materia en la fase receptora se incrementa cuando se aumenta la concentración de la fase cargada como se muestra en la Figura 6-10. Esto indica que dentro del manojito de fibras hay un incremento de la resistencia a la transferencia de masa conforme aumenta la concentración de metal en la disolución acuosa a la

entrada del sistema, siendo ésta la responsable de que decazca el coeficiente global de transferencia de masa, K_p .

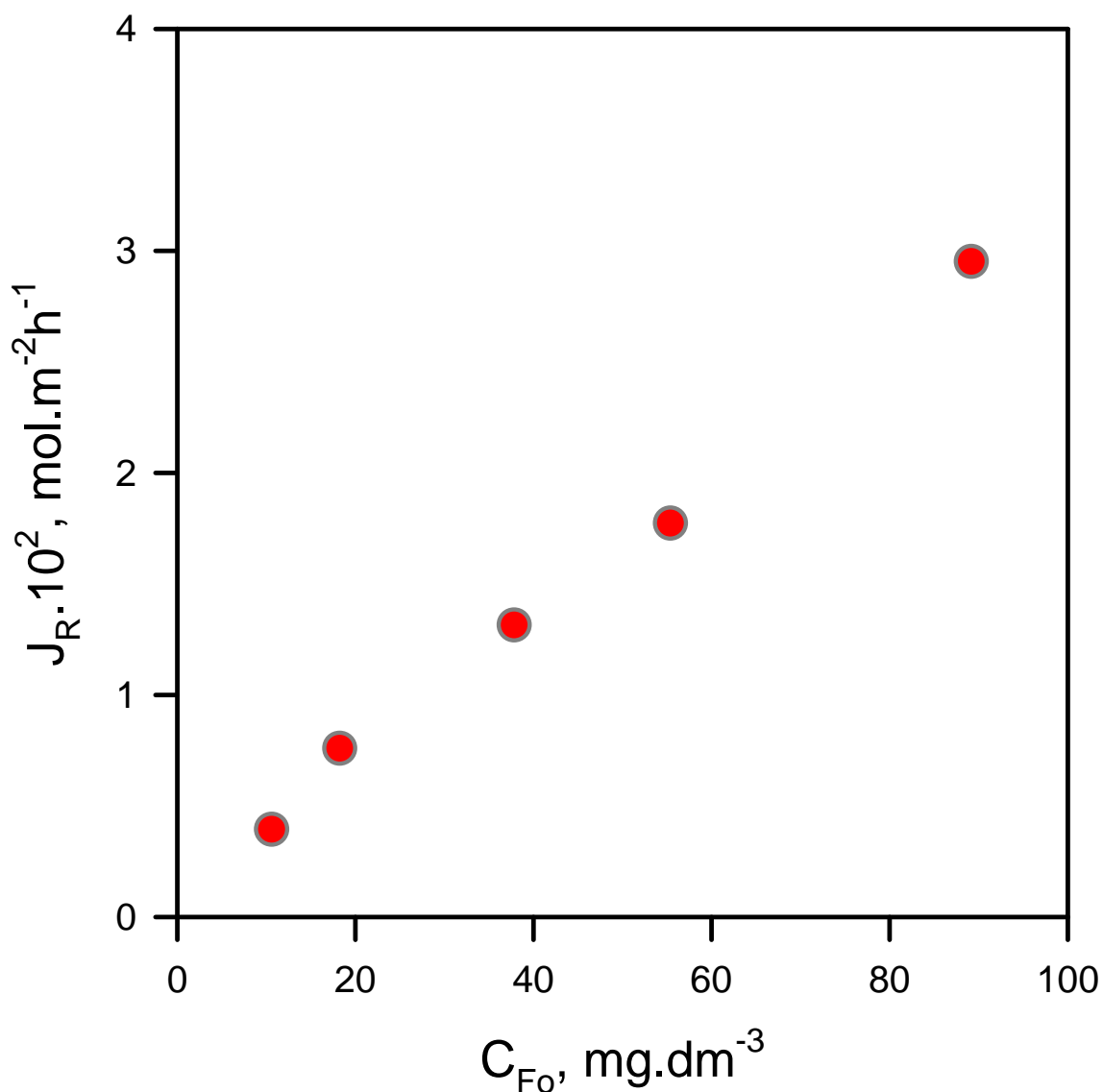


Figura 6-10. Variación del flujo de neodimio hacia la fase receptora con la concentración inicial de la fase cargada. $v_F=3,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_R=0,66 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

El rendimiento de la extracción de neodimio hacia la fase receptora es prácticamente independiente de la concentración de la fase cargada en el intervalo estudiado, aunque se produce una leve caída en la extracción, como ya se vio al estudiar la relación del coeficiente de distribución con la concentración de neodimio en el equilibrio en el capítulo 2, se alcanza un valor estable alto, superior al 87%, como se observa en la Figura 6-11.

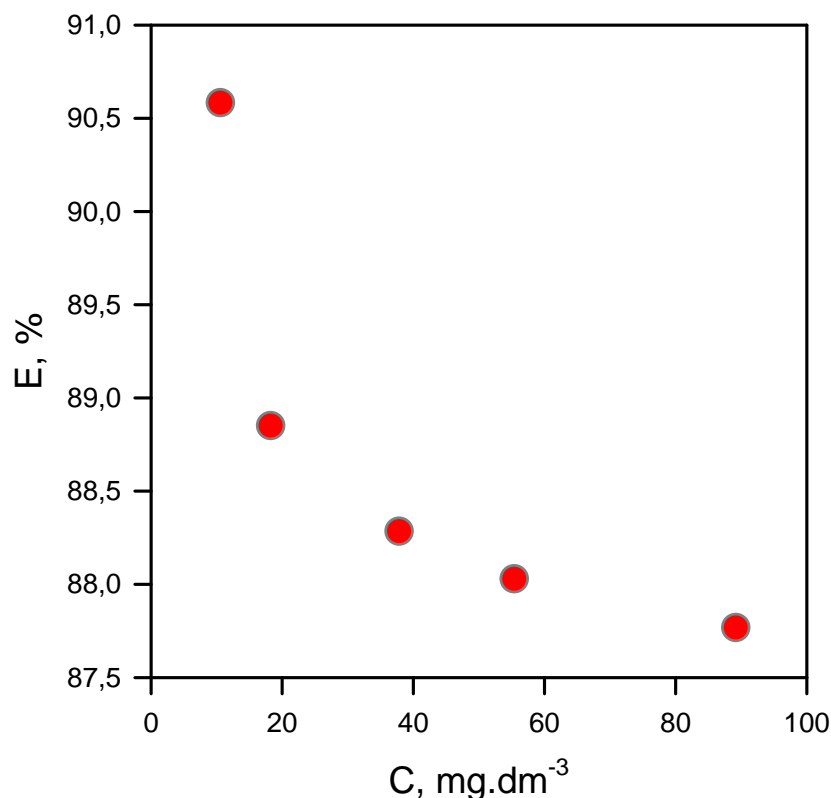


Figura 6-11. Variación del rendimiento de la extracción con la concentración inicial de neodimio en la fase cargada.

Se realizó un experimento de recuperación de holmio en vez de neodimio para ver si el comportamiento del sistema de extracción era diferente entre ellos, dado que los resultados anteriores indicaban que el holmio tiene más problemas a la hora de ser reextraído de la fase orgánica. Sin embargo, en las condiciones experimentales utilizadas se encontró que ambos muestran un comportamiento similar. Se tomaron muestras de la fase orgánica de la parte media del módulo al final de algunos experimentos y se reextrajo el metal con ácido nítrico 2 mol.dm^{-3} utilizando un embudo de decantación y analizándose posteriormente la concentración del metal. Se encontró que la concentración de éste en la membrana estaba muy por debajo de la correspondiente a su concentración de equilibrio, considerando un coeficiente de distribución de alrededor de 100 para las actuales condiciones experimentales. Hay una relación lineal entre el flujo de materia desde la fase cargada y la concentración de metal en la membrana, tal como se ve en la Figura 6-12, al aumentar el flujo se produce un aumento de la concentración del metal en la disolución orgánica.

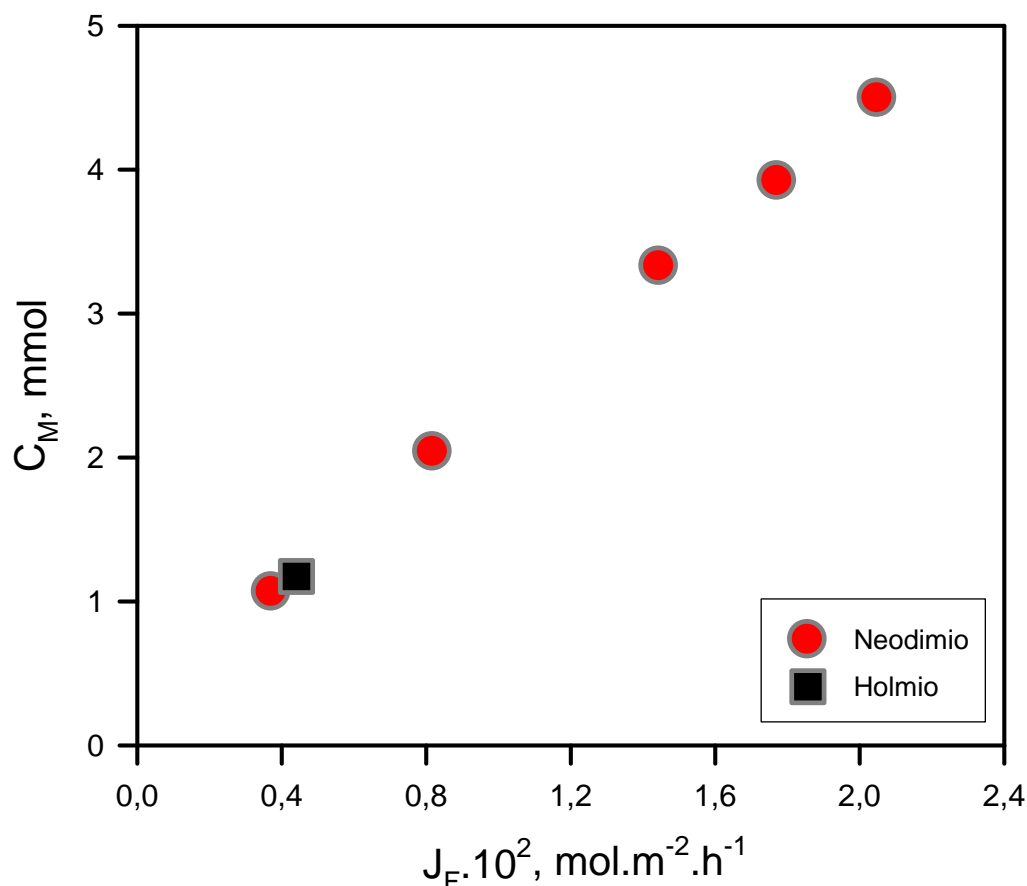


Figura 6-12. Variación de la concentración de metal en la fase orgánica, C_M , con el flujo de materia desde la fase cargada, J_F .

6.5.1.3. Caída de presión en el sistema.

La diferencia de presión entre la fase cargada y la fase orgánica se intentó mantener en un valor próximo a 40 kPa en todo momento. El control de la misma se realizó con unos sensores de presión húmedo-húmedo conectados a una tarjeta de control acoplada en un ordenador, sin embargo el ajuste de esta diferencia se hacía de forma manual operando sobre la apertura de las válvulas de salida de los canales acuosos. En algunos casos se observó una caída de presión muy próxima al límite establecido de 120 kPa, a partir del cual el sistema se para de forma automática, gracias al control del ordenador, para evitar la rotura de las fibras. Se puede observar en la Figura 6-13 cómo al aumentar la velocidad de la fase cargada se produce este fenómeno de forma significativa en un periodo de tiempo determinado. En todos los casos el sistema estuvo funcionando un mínimo de 8 horas, el tiempo expresado en el eje horizontal no corresponde ni con el inicio ni con el final del experimento. La diferencia de presión se mide como la diferencia de presión de la fase de carga con la orgánica a la entrada del

sistema, de tal manera que para evitar alcanzar el límite indicado se tiene que disminuir la presión a la salida del mismo. La caída de presión del canal de carga y la diferencia de presión entre la fase orgánica y la de carga tienen un comportamiento parecido.

Si se disminuye demasiado la presión de salida ésta se acerca a la atmosférica, lo que podría hacer que en algún punto del sistema la presión incluso se invierta, haciendo salir de los poros del soporte polimérico la disolución orgánica, invadiendo la fase acuosa.

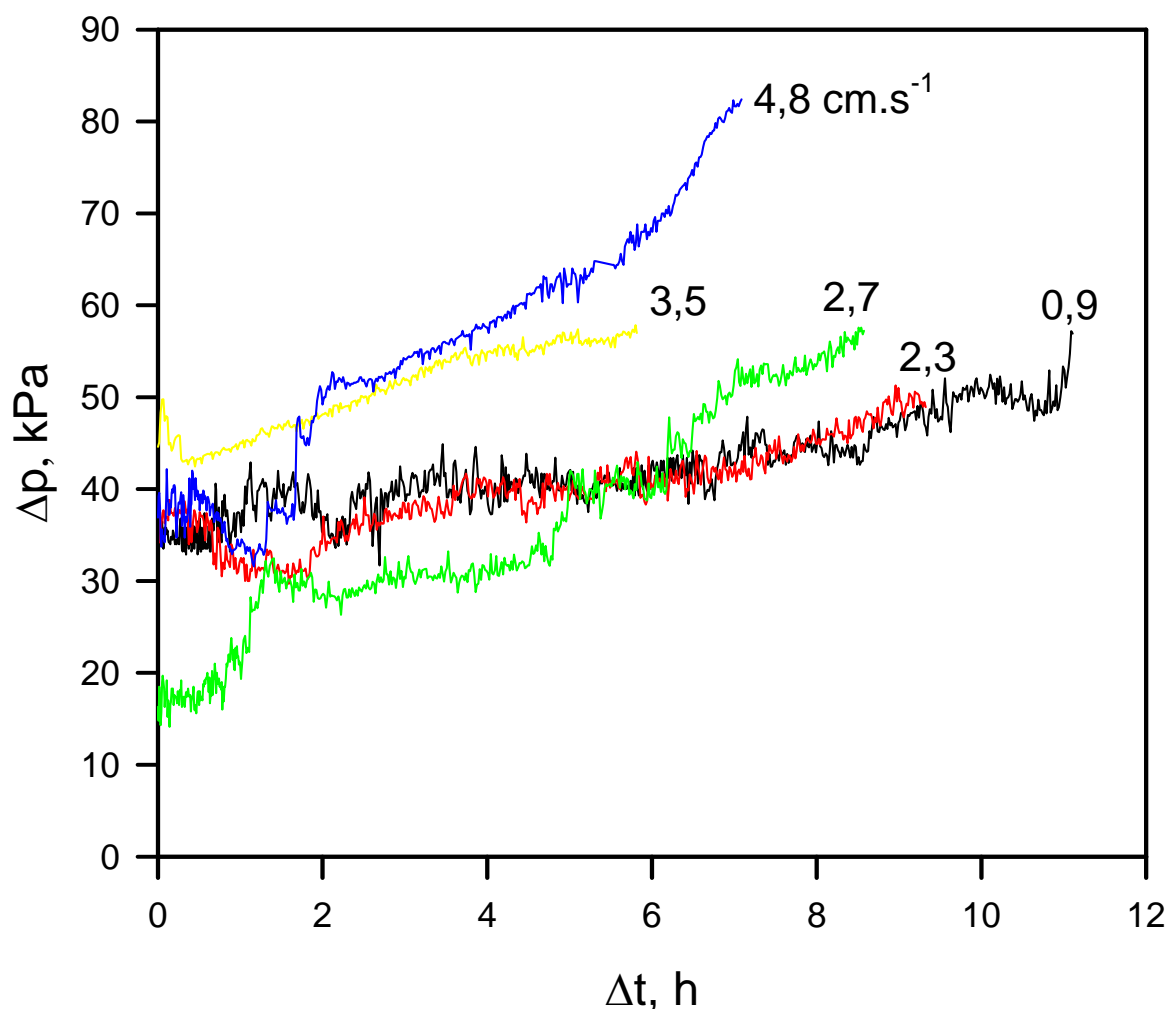


Figura 6-13. Diferencia de presión de la fase cargada con neodimio respecto de la fase orgánica a lo largo de un periodo de tiempo continuo, cuando se varía la velocidad de la fase cargada.

Conforme se aumenta la concentración inicial de metal de la fase cargada, sin modificar el caudal, se observa el mismo fenómeno, siendo más remarcable en el caso del holmio, como se aprecia en la Figura 6-14.

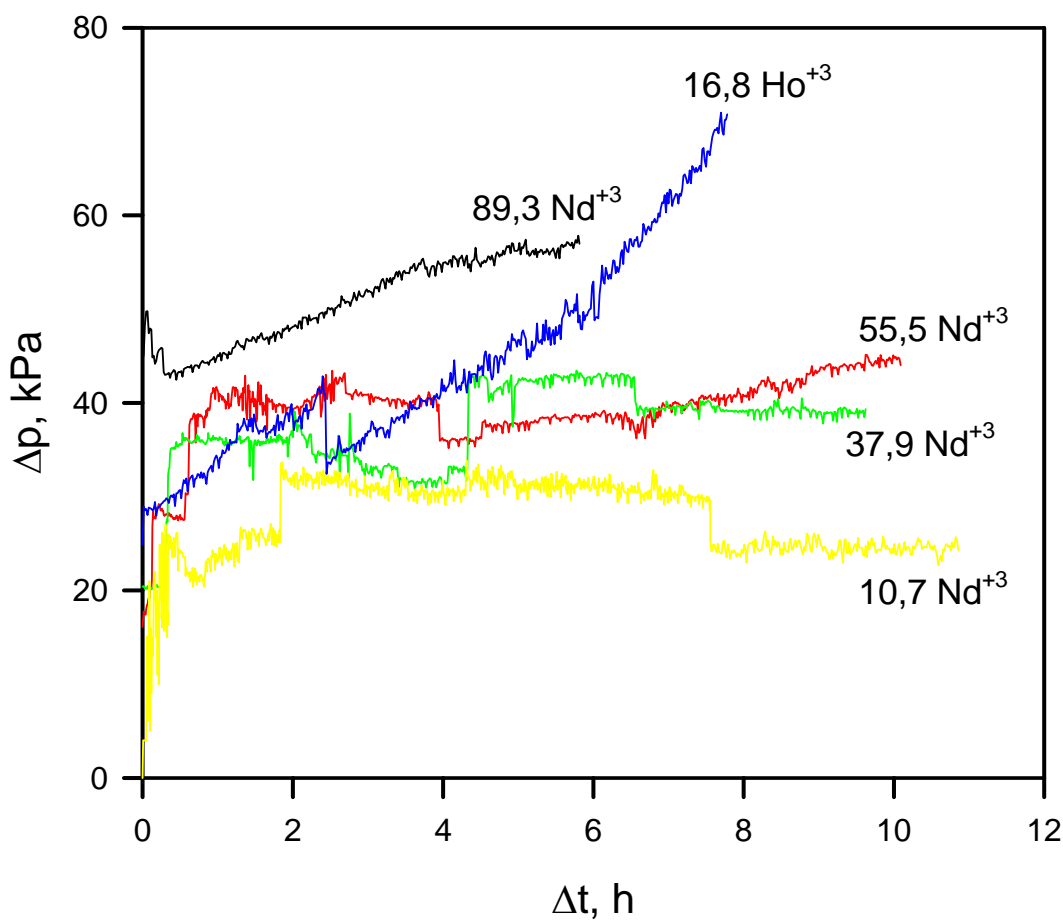


Figura 6-14. Variación de la diferencia de presión entre la fase cargada y la orgánica al aumentar la concentración inicial de metal en $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

La comparación de estos resultados con la concentración de metal encontrada en la membrana líquida al final de los experimentos, donde se encontró que la concentración de metal acumulado estaba muy por debajo de la concentración de equilibrio, indica que el problema no se encuentra en la fase orgánica por acumulación de metal, pues haría variar el flujo de metal, sino que podría ser un proceso distinto. Así cuando se llena el sistema con disolución orgánica, parte queda retenida formando una capa inmóvil dentro de los poros que no comunican ambas partes de la fibra en su cara interior. Con el tiempo, el metal se acumula en dicha fase orgánica retenida hasta alcanzar un equilibrio con la cantidad de metal que entra por unidad de tiempo. Esa acumulación de metal hace que se sobresature la fase donde se genera y lleva a la aparición de una tercera fase, como ya se vio en el capítulo 2, que al estar retenida en la zona donde se origina, provoca un estrechamiento de la fibra hueca, lo que produce

un aumento de la diferencia de presión como ya predice la ecuación de Hagen-Poiseuille.

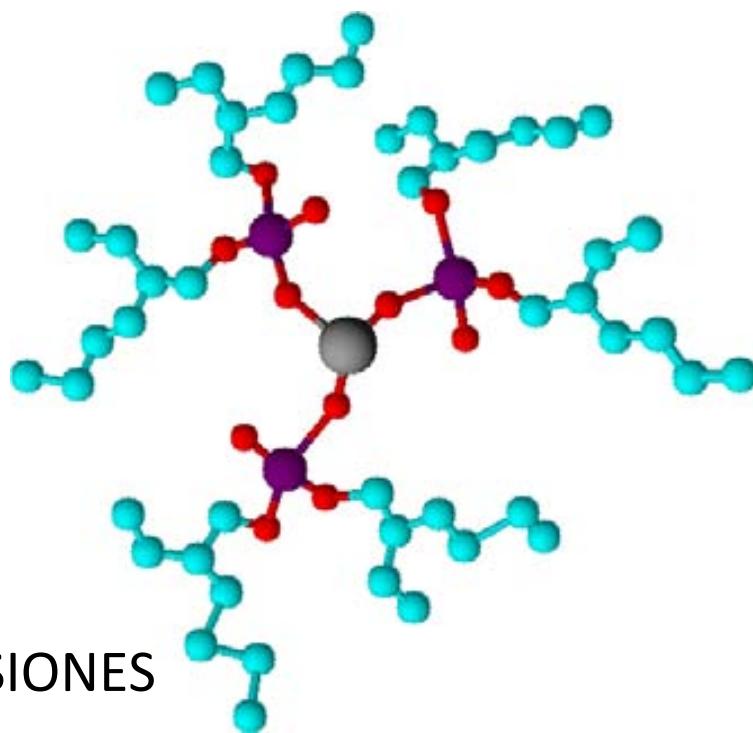
6.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Topp, N.E., *“Modern separation techniques”*, *“The Chemistry of the Rare-Earth Elements”*, monografía 4 de *“Topics in Inorganic and General Chemistry”*, Robinson P.L., Elsevier, Londres, Reino Unido, **3**, 26, 1965.
- ² Hill, C., *“Overview of recent advances in An(III)/Ln(III) separation by solvent extraction”*, en *“Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances, Volume 19”*, Moyer, B.A, CRC Press, Taylor and Francis, Nueva York, EE.UU., **3**, 119, 2009.
- ³ Sherrington, L., *“Commercial processes for rare earths and thorium”*, en Lo, T.C., Baird, M.H.I., Hanson, C. editores, *“Handbook of Solvent Extraction”*, p.717, John Wiley & sons, Nueva York, EE.UU., 1983.
- ⁴ *Ibid*, p.720
- ⁵ Lo, T.C., *“Commercial liquid-liquid extraction equipment”*, en Schweitzer, P.A. editor, p. 316, 341, *“Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers”*, 2º ed., James Peter Book, McGraw Hill, Nueva York, EE.UU., 1988.
- ⁶ Li, N.N., *“Separating hydrocarbons with liquid membranes”*, Esso Research and Engineering Company, Corporation of Delaware, US Patent 3,410,794, EE.UU., 12 noviembre 1968.
- ⁷ Draxler, J., Fürst, W., Marr, R., *“Separation of metal species by emulsion liquid membranes”*, *J. Membrane Sci.*, **38** (3), 281-293, 1988. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82425-4.
- ⁸ Uezu, K., et al, F., *“Extraction of rare earth metals using liquid surfactant membranes prepared by a synthesized surfactant”*, *Separ. Sci. Tech.*, **30** (17), 3325-3338, 1995. DOI: 10.1080/01496399508013148.
- ⁹ Danesi, P.R., *“Separation of metal species by supported liquid membranes”*, *Separ. Sci. Tech.*, **19** (11-12), 857-894, 1984. DOI: 10.1080/01496398408068598.
- ¹⁰ Kopunec, R., Ngo Manh, T., *“Carrier-mediated transport of actinides and rare earth elements through liquid and plasticized membranes”*, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **183** (1), 181-204, 1994. DOI: 10.1007/BF02043132.

- ¹¹ Boyadzhiev, L., Dimitrov, K., "Recovery of silver from nitrate solution by means of rotating film pertraction", *J. Membrane Sci.*, **86** (1-2), 137-143, 1994. DOI: 10.1016/0376-7388(93)E0135-7.
- ¹² Kiani, A., Bhave, R.R., Sirkar, K.K., "Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane", *J. Membr. Sci.* **20** (2), 125-145. 1984. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81328-9.
- ¹³ Prasad, R., Khare, S., Segupta, A., et al, "Novel liquid-in-pore configurations in membrane solvent extraction", *AIChE J.* **36** (10), 1592-1596, 1990. DOI: 10.1002/aic.690361018.
- ¹⁴ Prasad, R., Kiani, A., Bhave, R.R., et al, "Further studies on solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane", *J. Membr. Sci.*, **26** (1), 79-97, 1986. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80114-3.
- ¹⁵ King, B.S., Harriot, P., "Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, **115** (1), 1-8, 1987. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90002-6.
- ¹⁶ Prasad, R., Sirkar, K.K., "Hollow fiber solvent extraction of pharmaceutical products: A case study", *J. Membr. Sci.* **47** (3), 235-259, 1989. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83078-1.
- ¹⁷ Basu, R. Prasad, R., Sirkar, K.K., "Nondispersive membrane solvent back extraction of Phenol", *AIChE J.*, **36** (3), 450-460, 1990. DOI: 10.1002/aic.690360314.
- ¹⁸ Goto, M., Kubota, F., Miyata, T., et al, "Separation of yttrium in a hollow fiber membrane", *J. Membrane Sci.*, **74** (3), 215-221, 1992. DOI: 10.1016/0376-7388(92)80062-O.
- ¹⁹ Kubota, F., Nakashio, F., Hano, T., et al, "Extraction kinetics of rare earth metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester using a hollow fiber membrane extractor", *Separ. Sci. Tech.*, **30** (5), 777-792, 1995. DOI: 10.1080/01496399508013891.
- ²⁰ Ortiz, M.I., Galan, B., Alonso, A.J., et al, "Simultaneous extraction and back extraction of Cr(VI) in hollow fibre modules", en Shallcross, D.C. Paimin, R., Prvdic, L.M. editores, Value adding through solvent extraction, Proc. ISEC'96, p.905, Universidad de Melbourne, Australia, 1996.
- ²¹ Guha, A.K., Majundar, S., Sirkar, K.K., "Gas separation modes in a hollow fiber contained liquid membrane permeator", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (2), 593-604, 1992. DOI: 10.1021/ie00002a022.
- ²² Majumdar, S., Segupta, A., Cha, J.S., et al, "Simultaneous SO₂/NO separation from flue gas in a contained liquid membrane permeator", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (3), 667-675, 1994. DOI: 10.1021/ie00027a026.

- ²³Yun, C.H., Prasad, R., Guha, A.K., et al, "*Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams*", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (6), 1186-1195, 1993. DOI : 10.1021/ie00018a026.
- ²⁴Guha, A., Yun, C.H., Basu, R., et al, "*Heavy metal removal and recovery by contained liquid membrane permeator*", *AIChE Journal*, **40** (7), 1223-1237, 1994. DOI: 10.1002/aic.690400713.
- ²⁵Cara, G., Schlosser, Š., Muñoz, M., Valiente, M., "*Pertraction of neodymium in a hollow-fibre contactor*", Abstracts of the 7th International Conference Separation of Ionic Solutes, SIS'97, en Separation of Ionic Solutes Vol. VII, Macáček, F., Kuruc, J., ed., Omega info, Bratislava, República Eslovaca, 1997.
- ²⁶Yang, Z., Guha, A., Sirkar, K., "*Simultaneous and synergistic extraction of cationic and anionic heavy metallic species by a mixed solvent extraction system and a novel contained liquid membrane device*", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (11), 4214-4220, 1996. DOI: 10.1021/ie960193s.
- ²⁷ Luszczewski, A., "*Redes Industriales de Tubería, Bombas para Agua, Ventiladores y Compresores*", Ed. Reverté, Barcelona, España, 2004.
- ²⁸Annus, Július, Faculty of Chemical Technology of Slovak Technical University, Department of Chemical Physics, Bratislava, República Eslovaca, 1993.
- ²⁹ Cara, G., Schlosser, Š., Muñoz, M., Valiente, M., "*Pertraction of neodymium and holmium in a hollow fiber contactor*", Solvent Extraction for the 21st Century (ISEC'99) Proceedings, **2**, 1023-1028, Society Chemical Industry Londres, Reino Unido, 2001.
- ³⁰Majundar, S., Guha, A.K., Sirkar, K.K., "*A new liquid membrane technique for gas separation*", *AIChEJ.*, **34** (7), 1135-1145, 1988. DOI: 10.1002/aic.690340710.
- ³¹Schlosser, Š., Rothová, I., Friánová, H., "*Hollow-fibre pertractor with bulk liquid membrane*", *J. Membrane Sci.*, **80** (1), 99-106, 1993. DOI: 10.1016/0376-7388(93)85135-J.
- ³²Schlosser, Š., Rothová, I., Prepr.4th World Congr.Chem.Eng., Vol. IV, paper No. 10.2-5, Karlsruhe, Alemania, 1991.
- ³³E. Forgová, Š. Schlosser, "*Pertraction of Zinc in a hollow-fiber contactor*", en: The First European Congress on Chemical Engineering, p. 1321-4, Florencia, Italia, 1997.
- ³⁴Prasad, R., Sirkar K.K., "*Microporous membrane solvent extraction*", *Sep. Sci. Technol.*, **22** (2,3), 619-640, 1988. DOI : 10.1080/01496398708068971.
- ³⁵Preston, J.S., du Preez, A.C., "*The solvent extraction of europium(II) by some organophosphorus and carboxylic acids*", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9** (2), 237-257, 1991. DOI : 10.1080/07366299108918053.
- ³⁶Yoshizuka, K., Sakamoto, Y., Baba, Y., et al, "*Extraction kinetics of holmium (III) and yttrium (III) with D2EHPA in membrane extractor using a hollow fiber*", en Sekine, T.

editor, "Solvent Extraction 1990, Proc. Intl. Solvent Extr. Conf. ISEC'90", p. 805-810, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1992.



7

CONCLUSIONES

7. Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados que se exponen en la presente memoria, se puede concluir que las membranas líquidas en formato tubular presentan una serie de ventajas respecto a los sistemas laminares y de extracción líquido-líquido en la separación de lantánidos. Así, es posible realizar de forma continua tanto su separación, como su concentración. En los estudios realizados se han explorado algunas de las propiedades que presentan este tipo de membranas líquidas, aplicándolo al transporte de lantánidos asistido con un extractante ácido como el D2EHPA.

Observando los principales resultados obtenidos de los diversos estudios que recoge la presente memoria, podemos extraer las siguientes conclusiones.

Estudio cinético del transporte de lantánidos a través de membranas líquidas de volumen.

- En el estudio sobre la velocidad de formación y descomposición del complejo formado entre el neodimio y D2EHPA. Se ha encontrado que el modelo propuesto de extracción describe bien los datos experimentales, observándose el mejor ajuste cuando se suponen reacciones reversibles de extracción y reextracción, determinando que la velocidad de descomposición del complejo en la interfase entre la disolución receptora y la membrana líquida es ligeramente menor que la velocidad de formación del mismo en la interfase entre la disolución de carga y la membrana líquida, hecho que provoca la acumulación inicial de metal en la fase orgánica.
- No se aprecia influencia del pH inicial (entre 1,4 y 3,5) de la disolución de carga en la disminución temporal de la concentración de neodimio en dicha disolución en el sistema químico estudiado. Este hecho podría indicar que cuando la relación de extractante a metal no es muy alta, el pH de la disolución de carga no es un factor crítico en el proceso de transporte.
- Cuando se aumenta la concentración inicial de metal en la fase de carga se produce una aceleración de su extracción, pero la liberación posterior del mismo desde la membrana líquida presenta un proceso de amortiguación, lo que demuestra que la extracción se encuentra más favorecida que la reextracción.

- La formación de un precipitado en la fase acuosa cargada podría corroborar que la reacción de extracción ocurre en la interfase entre la disolución acuosa y la orgánica. Siendo la parte hidrofílica del extractante la que forma compuestos con el metal, permaneciendo la parte hidrofóbica del mismo en la disolución orgánica.
- El flujo de neodimio a través de la membrana se incrementa cuando se aumenta la concentración de ácido nítrico en la fase receptora, alcanzándose un flujo constante a partir de una concentración de $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Separación de lantánidos mediante un módulo de membrana líquida soportada en fibra hueca, HFSLM.

- Como la membrana tubular posee dos lados físicamente diferentes, la extracción de metal con una membrana líquida soportada se puede realizar desde el interior hacia el exterior de la fibra hueca o a la inversa. Para la extracción de neodimio con D2EHPA se ha encontrado que a la misma velocidad lineal, el proceso se encuentra más favorecido cuando el metal se transporta desde el interior hacia el exterior de la fibra hueca, lo que se explica porque la capa de difusión creada en el exterior de la fibra hueca es superior a la que se forma en el interior de la misma a igualdad de velocidad lineal del sistema, lo que hace que el transporte sea más lento.
- Se puede realizar la separación entre lantánidos ligeros y pesados empleando una concentración alta de D2EHPA y una disolución receptora con una concentración baja de ácido nítrico. El metal que no se transporta se acumula en la membrana líquida soportada. De esta forma se ha conseguido separar dos metales de propiedades químicas muy parecidas con un extractante no selectivo, modulando las condiciones químicas del sistema.

Sistema concentrador para la determinación en línea de bajas concentraciones de neodimio.

- Se construye un sistema de determinación utilizando una membrana líquida soportada en una fibra hueca, acoplado a un sistema FIA, que permite analizar concentraciones muy bajas de neodimio. Se realiza la extracción y la reextracción secuencialmente en el mismo lado de la membrana líquida. Se consigue retener el 45% del metal que circula.

- Las condiciones óptimas de operación del sistema se obtienen cuando la muestra está a un pH de 3 y la concentración de D2EHPA es de 1 mol.dm^{-3} , con un caudal de $1 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.
- Cambiando el volumen de muestra se modifica el intervalo de concentraciones del sistema, así empleando 7 cm^3 , se realiza una recta de calibrado para el caso de neodimio entre 0 y $0,08 \text{ mg.dm}^{-3}$.
- Se encontró que es posible analizar un lantánido ligero en presencia de un lantánido pesado en estas condiciones químicas. No es posible analizar dos elementos lantánidos pertenecientes al mismo subgrupo. Por otra parte, excepto en el caso de hierro, no presentan interferencias en el análisis otros elementos que también son extraídos con D2EHPA como calcio, níquel, zinc, cobre y magnesio.

Determinación de tierras raras.

- Se desarrolló un sistema de análisis FIA basado en la reacción colorimétrica con Arsenazo III y empleando un canal de tampón de ácido fórmico/formiato sódico para la determinación de muestras de lantánidos independientemente del pH de las mismas. Se aplicó este método a la determinación de la suma de tierras raras en muestras reales de minerales de bastnasita.
- Se desarrolla un sistema de análisis HPLC de fase reversa, modificando una columna de sílica con DDS y en la reacción colorimétrica post columna con Arsenazo III en un tampón de urotropina. Se aplica este sistema en la determinación individual de las tierras raras contenidas en una serie de muestras reales de mineral de bastnasita.

Módulo de membrana líquida contenida.

- Se implementa un módulo de vidrio que contiene varias fibras huecas microporosas capilares de polipropileno con una membrana líquida contenida en el exterior de dichas fibras huecas, para la separación en continuo de tierras raras empleando una disolución de D2EHPA en fracción ligera de n-alcanos.
- El neodimio se recupera de forma eficaz con un gran rendimiento (del 82 al 99%) incluso con un tiempo de residencia corto. El valor del coeficiente global de transferencia de masa, K_p , se incrementa ligeramente cuando se aumenta la

velocidad lineal, v_F , de la disolución cargada que circula por el lumen de una fibra hueca, lo que sugiere que la resistencia en la fase cargada juega un papel remarcable en la transferencia de masa. Asimismo el flujo de neodimio en la fase cargada, J_R , se incrementa ligeramente con el aumento de v_F .

- Cuando se incrementa la concentración de metal en la disolución cargada el valor del coeficiente de transferencia global decrece, mientras que el flujo de metal en la disolución receptora aumenta. Como se había mencionado, en una membrana líquida de volumen, la constante de formación del complejo entre D2EHPA y neodimio, K_{F+} , es prácticamente independiente de la concentración de metal en la disolución cargada. Esto indica que la resistencia a la transferencia de masa en un manojo de fibras huecas es probablemente responsable de la reducción de K_p .
- En las condiciones químicas de operación del módulo propuesto, no se encuentran diferencias en la extracción de los diferentes lantánidos. Sin embargo, sí que se observa que se produce un aumento de la diferencia de presión en el sistema que se atribuye a que parte de la disolución orgánica no interviene en el proceso de transporte de metal entre ambas disoluciones acuosas, acumulando localmente el complejo entre el extractante y el metal en la misma fibra hueca, llegando a formar un gel o a precipitar, lo que provoca una disminución del diámetro efectivo de la fibra hueca y por lo tanto aumenta la caída de presión, hecho más importante en el caso de lantánidos pesados que ligeros.

Los lantánidos son un grupo de metales poco conocidos que han hecho posible la miniaturización de la electrónica actual y son parte fundamental del cambio hacia un mundo más responsable con el medio ambiente en la obtención de recursos energéticos. Debido a la similitud de sus propiedades químicas, la separación entre ellos ha constituido desde su descubrimiento todo un reto para la química. La extensión de su uso y la monopolización de su comercialización por China hace que la búsqueda de nuevas tecnologías económicamente viables para el reciclaje en los países occidentales sea un gran reto en la actualidad.



Grup de Tècniques
de Separació en Química
UAB



PARC DE RECERCA UAB

UAB

TECNIO

Be tech. Be competitive