



Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química
Unitat de Química Analítica

**DISCRIMINACIÓN DE METALES DE ALTO VALOR AÑADIDO
MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS.
CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y TERMODINÁMICA DE SISTEMAS DE
BOMBEO SELECTIVO DE TIERRAS RARAS**

Carlos Moreno Aguilar

Diciembre 1994





Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química
Unitat de Química Analítica

**DISCRIMINACIÓN DE METALES DE ALTO VALOR AÑADIDO
MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS.
CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y TERMODINÁMICA DE SISTEMAS DE
BOMBEO SELECTIVO DE TIERRAS RARAS**

Memoria presentada por **Carlos Moreno Aguilar**
para optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas.

Bellaterra, Diciembre de 1994

Manuel Valiente Malmagro, Profesor Titular de Química Analítica de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICA que los estudios recogidos en la presente memoria bajo el título "***Discriminación de Metales de Alto Valor Añadido Mediante Membranas Líquidas. Caracterización Física y Termodinámica de Sistemas de Bombeo Selectivo de Tierras Raras***", han sido realizados bajo mi dirección por **Carlos Moreno Aguilar**, licenciado en Ciencias Químicas, y constituyen su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, firmo la presente certificación en Bellaterra a doce de diciembre de mil novecientos noventa y cuatro.



ÍNDICE

SUMMARY	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	
LOS ELEMENTOS LANTÁNIDOS	5
APLICACIONES DE LOS ELEMENTOS LANTÁNIDOS	9
DETERMINACIÓN DE TIERRAS RARAS	10
Métodos Clásicos	10
Métodos Gravimétricos	11
Métodos Complexométricos	11
Métodos Espectrofotométricos	14
Métodos Espectroscópicos	19
Espectroscopía de Absorción Atómica	20
Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama	20
Espectroscopía de Absorción Atómica en Horno de Grafito	21
Espectroscopía de Emisión Atómica en Plasma	22
Otras Técnicas de Análisis	24
SEPARACIÓN DE TIERRAS RARAS	25
Separación por Coprecipitación	25
Separación por Técnicas Cromatográficas	26
Cromatografía en Papel y Cromatografía en Capa Fina	27
Cromatografía en Columna	27
Separación por Extracción por Disolvente	30
Sistemas con Formación de Complejos	31
Sistemas con Asociación de Iones	35
Sistemas con Solvatación	36
Compuestos Macrocíclicos	38
Sistemas de Membrana Líquida	38
Tipos de Membranas Líquidas	41
Membranas Líquidas de Volumen	41
Membranas Líquidas de Emulsión	42
Membranas Líquidas Soportadas	43
Caracterización de Membranas Líquidas Soportadas	47
OBJETIVOS	50

CAPÍTULO II. DETERMINACIÓN DE TIERRAS RARAS

INTRODUCCIÓN	53
PARTE EXPERIMENTAL	
Reactivos	56
Disoluciones	57
Aparatos	58
Técnicas y Métodos de Análisis Utilizados	
Análisis por Inyección en Flujo	58
Espectroscopía de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inducido	60
Calibración Multivariada: Regresión Parcial con Mínimos Cuadrados	62
Procedimiento Experimental	
Determinación Espectrofotométrica de Tierras Raras	63
Determinación Espectroscópica de Tierras Raras	66
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Determinación Espectrofotométrica de Tierras Raras	74
Determinación Espectroscópica de Tierras Raras	90

CAPÍTULO III. SEPARACIÓN DE TIERRAS RARAS MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

INTRODUCCIÓN	97
PARTE EXPERIMENTAL	
Reactivos	101
Disoluciones	102
Aparatos	103
Técnicas de Análisis Utilizadas	103
Procedimiento Experimental	
Elección del Sistema Químico	104
Verificación del Sistema Químico	104
Verificación del Sistema de Membrana Líquida	105
Estudio del Sistema de Membrana Líquida Soportada	106
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Verificación del Sistema Químico	109
Concepto de Permeabilidad	109
Verificación del Sistema de Membrana Líquida	110
Estudio del Sistema de Membrana Líquida Soportada	111

CAPÍTULO IV. ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN DE LANTÁNIDOS ENTRE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATO Y DISOLUCIONES DE ÁCIDO DI-2(ETILHEXIL) FOSFORICO (D2EHPA) EN KEROSENO

INTRODUCCIÓN	125
PARTE EXPERIMENTAL	
Reactivos	129
Disoluciones	129
Aparatos	130
Técnicas de Análisis Utilizadas	131
Procedimiento Experimental	131
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Análisis Gráfico de los Datos de Extracción Líquido-Líquido	136
Análisis Numérico de los Datos de Extracción Líquido-Líquido	137
Estudios de Especiación de Pr³⁺ en Medio Nitrato con D2EHPA	139
Análisis Gráfico	139
Análisis Numérico	142
Estudios de Especiación de Ho³⁺ en Medio Nitrato con D2EHPA	145
Análisis Gráfico	145
Análisis Numérico	148

CAPÍTULO V. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA A LOS ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

INTRODUCCIÓN	151
PARTE EXPERIMENTAL	
Reactivos	159
Disoluciones	159
Aparatos	160
Técnicas de Análisis Utilizadas	161
Espectroscopía de Impedancia	162
Procedimiento Experimental	165
Modificación de la Celda de Permeación	165
Estudio de la Estabilidad Temporal de la Membrana Líquida Soportada	168
Estudio de la Influencia de la Inestabilidad de la MLS sobre la permeación de Tierras Raras mediante Espectroscopía de Impedancia	169
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Modificación de la Celda de Permeación	172
Estudio de la Estabilidad Temporal de la Membrana Líquida Soportada	176

Estudio de la Influencia de la Inestabilidad de la MLS sobre la permeación de Tierras Raras mediante Espectroscopía de Impedancia181

CONCLUSIONES193

SUMMARY

In the last years, the interest in the lanthanoides is a result of the works performed on nuclear fission, their geological and environmental roles, and, in general, their increasing commercial utilization.

This interest has enhanced the need of both, rapid and sensitive methods of determination and, simple and effective separation and purification methods. In the present work, we have developed studies in both fields.

On the one hand, the spectrophotometric determination method based in the reaction of rare earths elements (REE) with xilenol orange (XO) and surfactants was studied and optimized. Among the different surfactants tested, cetyl pyridinium bromide (CPB) was chosen because it produces the maximum hyperchromic effect in the absorbance of the ternary system.

Under optimal conditions of $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ XO, $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ CPB and $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ acetate buffer solution at pH 4.50, conditional molar absorptivities up to $150,000 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ were reached. The best detection limits of $0.04\text{-}0.20 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ REE were attained when calibration plots were evaluated at 610 nm.

Once the spectrophotometric determination method was optimized, it was applied to the on line determination of REE by using the Flow Injection Analysis (FIA) technique. Thus, volumes of $30 \text{ }\mu\text{l}$ of REE $2.5\text{-}25 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ were injected into a carrier stream with the chemical conditions described above. Only $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ acetate solution, instead of $0.01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, was used to be able to afford the injection of samples up to pH 1.

SUMMARY

The FIA manifold used in the determination of individual REE and their mixture, is shown in Figure 1.

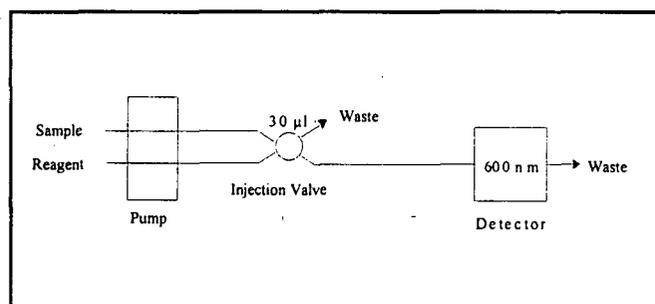


Figure 1. FIA manifold used in REE determination

By using this manifold, at $1.8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate, a sampling frequency of up to 100 samples per hour was achieved. The detection limits were in the range of $0.1\text{-}0.4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ REE and the relative standard deviation of the measurement was 0.88% rel.

This FIA determination method was also applied to the on line determination of REE during their separation in a supported liquid membrane module. In this case, the manifold was modified because the requirements of this separation procedure. The new FIA manifold is shown in Figure 2.

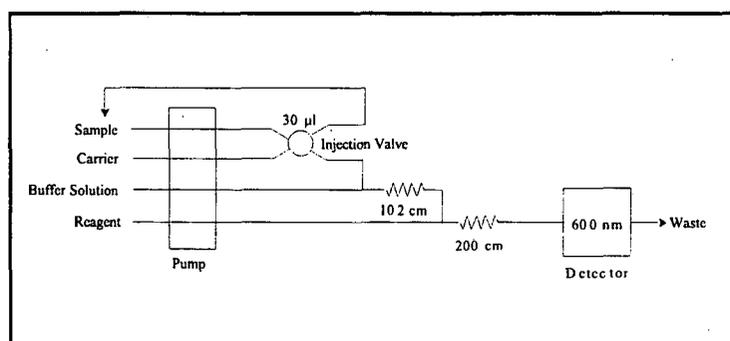


Figure 2. FIA manifold used in Supported Liquid Membranes Experiments

Secondly, we studied the spectroscopic determination of rare earth elements by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). When using ICP-AES for the determination of REE, interferences can disturb even if prominent emission lines are employed. However, using partial least-squares (PLS) calibration procedure, we develop a model, based on calibration set measurements, that will allow to determine REE in their mixtures without to estimate concentration of interferents and, even, by using some interfered lines. The advantages of this multivariate calibration procedure have been demonstrated, for both synthetic and real samples of complex matrix, in comparison with linear least-squares calibration procedure.

On the other hand, we have developed a separation procedure of rare earth elements from nitrate media, based on the use of Supported Liquid Membranes (SLM). The liquid membrane consisted of di-(2-ethylhexil) phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene immobilized on a porous di-fluoropolyethylene laminar support. The REE were stripped by a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ nitric acid solution.

After optimization of the hydrodynamic conditions, we studied the transport of several lanthanide cations through the SLM as a function of the two parameters mainly controlling this transport: acidity of the feed aqueous solution and concentration of D2EHPA in the liquid membrane. By controlling this two factors, individual separation of REE can be achieved by using Supported Liquid Membranes.

Permeability of REE decrease when increasing atomic number, because the higher acid concentration needed for stripping cations when advancing in the lanthanide series. Furthermore, permeability of individual cations as a function of acidity of feed solution, reach a maximum around pH 2,3-2,6, and then decrease up to zero at pH around 3,5-4. The studies carried out for the solvent extraction of REE have shown the formation of two species between D2EHPA and REE cations in nitrate media. These two species can be described as $\text{LnA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ and $\text{LnA}_3(\text{HA})_2$, where Ln represents the lanthanide cation and HA the acidic extractant D2EHPA. These studies have been performed by using both graphic and

SUMMARY

numeric treatments of solvent extraction data. The first one was based on the slope analysis, and the second one, on the use of LETAGROP-DISTR program.

The results obtained have demonstrated that the only specie which is transported through the SLM is that one containing nitrate.

The last topic studied in this work is the characterization of the supported liquid membrane described above by Impedance Spectroscopy. This methodology consists in measuring the dielectric properties of the SLM in different conditions. Aim of this study is to establish the origin of the known instability of supported liquid membranes.

From our results it can be concluded that this instability is caused by the loss of the liquid membrane from the pores during the experiment. This loss is due both to the solubility of its constituents in water and the mechanical effect of stirring of aqueous phases.

During a separation experiment two factors appear simultaneously. First, the thickness of the liquid membrane decrease because its loss from the pores. Second, the polymeric support experiments an aging effect because the size of its pores increase because the presence of the organic solution. Both factors originate an increase in the conductivity of the system, which can be correlated with the observed instability.

This instability increase rapidly after 18-20 hours from the beginning of the experiments. Likewise, it increase more rapidly when reimpregnation of a support is used, because the aging effect mentioned above.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

LOS ELEMENTOS LANTÁNIDOS

Los lantánidos son un grupo de catorce elementos (con números atómicos 58-71) que siguen al lantano en el Sistema Periódico, formando la primera de las dos series de elementos de transición interna y, en los cuales, los catorce electrones correspondientes a los orbitales 4f van adicionándose sucesivamente. Sus propiedades son muy parecidas a las del elemento que les da su nombre, por lo que generalmente, son estudiados conjuntamente.

Las propiedades químicas de este grupo vienen marcadas por el fenómeno conocido como *Contracción Lantánida*. Al avanzar en la serie, los valores de los radios iónicos de los elementos disminuyen de una forma peculiarmente continua, debido a que el aumento producido en el número de protones no es compensado suficientemente por el correspondiente electrón f, pues el apantallamiento producido por este es menos efectivo que los de capas anteriores. La consecuencia de este fenómeno es que todos los elementos presentan una relación entre tamaño y carga muy parecida, y puesto que la química de los lantánidos es primordialmente iónica, todos ellos presentan unas propiedades muy similares.

Junto a los lantánidos, y debido a sus similares características, tradicionalmente suelen estudiarse también el itrio (Y) y el escandio (Sc), a pesar de no ser puramente elementos lantánidos (no tienen orbitales f). Recientemente son muchos los autores que engloban el estudio del Sc con el del aluminio (Al), dadas las semejanzas existentes entre ambos. Para

referirse a la totalidad de los elementos mencionados, suele usarse el término de *Tierras Raras*, nombre que procede del hecho de que aparezcan en forma de mezclas de sus óxidos (*tierras*, en la antigüedad), y a su supuesta escasez. Esta escasez, como veremos más adelante, no es tal. Según lo dicho, formalmente, podemos hablar de tierras raras lantánidas y no lantánidas, como el lantano o el itrio. La realidad es que los términos *Tierras Raras* y *Lantánidos* suelen utilizarse indistintamente para englobar a la totalidad de los elementos lantánidos, lantano, itrio, y en algunos casos también al escandio. Este será, en adelante, el criterio que seguiremos en este trabajo.

Dentro de la homogeneidad existente entre todos los lantánidos, podemos clasificarlos en dos grupos que presentan ligeras diferencias en sus propiedades. Estos dos grupos son el *grupo del cerio o lantánidos ligeros*, formado por cerio (Ce), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm) y europio (Eu), y el *grupo del itrio o lantánidos pesados*, formado por itrio (Y), gadolinio (Gd), terbio (Tb), dísprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

Como ya se ha mencionado, la química de estos elementos es primordialmente iónica, predominando para todos ellos la valencia (III), la cual se produce tras la pérdida de los electrones situados en las capas 6s y 5p. En la Tabla I.1 se muestran los radios iónicos^[1] de las especies M^{3+} . Este parámetro será el que nos proporcione las pequeñas diferencias que pueda haber entre los distintos elementos por lo que resulta ser de gran utilidad. También puede observarse como el radio de Y^{3+} determina su inclusión en el grupo de los lantánidos pesados.^[2]

Además de la especie M^{3+} , en algunos casos se ha observado la existencia de especies del tipo M^{2+} y M^{4+} , aunque siempre presentan menor estabilidad que la trivalente. La existencia de dichas especies se ve favorecida en los casos en los que su formación supone alcanzar una configuración electrónica asociada a un aumento en la estabilidad respecto a la inicial del átomo, como son $4f^0$, $4f^7$ y $4f^{14}$. Así, estará especialmente favorecida la existencia de especies como Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} o Yb^{2+} . Por el contrario, elementos como Sc, Y, La, Lu y

^[1] Templeton, D.H. and Dauben, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5237 (1954)

^[2] Zachariasen, W.H. in Seaborg, G.T. and Katz, J.J., Editors, "*The Actinide Elements*", McGraw-Hill, New York (1954)

Gd sólo forman la especie trivalente, pues es con la que alcanzan la configuración electrónica más estable, ya sea la de gas noble o bien con el orbital 4f lleno o semilleno.

Tabla I.1. Radios iónicos de los cationes trivalentes de los elementos lantánidos

Elemento	Radio Iónico, Å	Elemento	Radio Iónico, Å
La	1,061	Tb	0,923
Ce	1,034	Dy	0,908
Pr	1,013	Ho	0,894
Nd	0,995	Er	0,881
Pm	0,975	Tm	0,869
Sm	0,964	Yb	0,858

Como ya se ha mencionado, tradicionalmente, y debido a su supuesta escasez, a estos elementos se les ha dado el nombre de tierras raras. Hoy se sabe que dicha escasez no es tal, y su abundancia relativa está por encima de la de otros elementos supuestamente menos "raros" como puede apreciarse en los datos mostrados a continuación:

Tabla I.2. Abundancia relativa de los elementos lantánidos

Elemento	Abundancia*	Elemento	Abundancia*
Cerio	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Plomo	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Itrio	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Cesio	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Neodimio	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Arsénico	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Lantano	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Cadmio	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Gadolinio	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Mercurio	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Praseodimio	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Oro	$5,0 \cdot 10^{-7}$

* % en peso en la Litosfera^[3]

De estos datos puede concluirse que las tierras raras aparecen con una relativa abundancia en la naturaleza. Los principales yacimientos de los minerales a partir de los cuales son extraídos los lantánidos, se encuentran en China, Estados Unidos, Países Escandinavos, Brasil,

^[3] Busev, A.I., Tiptsova, V.G. and Ivanov, V.M., "Handbook of the Analytical Chemistry of Rare Elements", Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London (1970)

CAPÍTULO I

Australia, India y en los países de la antigua Unión Soviética. Anualmente se extraen unas 72.000 toneladas de mineral, de las cuales se obtienen algo más de 40.000 toneladas de óxidos lantánidos. Los minerales en cuestión contienen la práctica totalidad de los lantánidos. La principal fuente (un 78 %), y única hasta 1960 es la *monacita*. Se trata principalmente de una mezcla de los fosfatos de La, Ce, Pr y Nd, aunque también contiene menores cantidades de Y, lantánidos pesados y fosfato de torio. El mineral que ocupa el segundo lugar en la explotación comercial de las tierras raras (un 22 %) es la *bastnesita*, que se encuentra mayoritariamente en California, Madagascar y Vietnam. Se trata de una mezcla de los fluorocarbonatos de los lantánidos, LnCO_3F , donde Ln representa a los distintos elementos lantánidos. La principal fuente de lantánidos pesados es el mineral denominado *xenotimo*, obtenido en muy pequeñas cantidades. En él, los elementos aparecen en forma de sus fosfatos, siendo el principal componente el Y, acompañado de Dy, Yb, Er, etc.

En la Tabla I.3 se detalla la proporción de cada uno de los óxidos lantánidos en los tres minerales estudiados.

Tabla I.3. Contenido de lantánidos en los principales minerales en los que aparecen

Óxido	Monacita	Bastnesita	Xenotimo
La_2O_3	22	32	0,5
CeO_2	45	49	5
Pr_6O_{11}	5	4,4	0,7
Nd_2O_3	17	13,5	2,2
Sm_2O_3	4	0,5	1,9
Eu_2O_3	0,1	0,1	0,2
Gd_2O_3	2	0,3	4
Tb_4O_7	0,2		1
Dy_2O_3	1		8,6
Ho_2O_3	0,1		2
Er_2O_3	0,4	0,1	5,4
Tm_2O_3	Trazas		0,9
Yb_2O_3	0,2		6,2
Lu_2O_3	Trazas		0,4
Y_2O_3	3	0,1	61
Óxidos Totales	~60	60-70	~60
ThO_2	3-9	<0,05	4-6

Los valores indicados en esta tabla son el porcentaje de cada uno de ellos respecto al total de óxidos lantánidos contenido en cada mineral, valor que, junto al de torio, se indica al final de la tabla.^[4]

Como puede observarse, en los datos anteriores se ha omitido el prometio, debido a que prácticamente no aparece en la naturaleza. Tan sólo puede encontrarse, a niveles de trazas, en minerales de uranio, donde se forma por fisión espontánea del ^{238}U .

APLICACIONES DE LOS ELEMENTOS LANTÁNIDOS^[5,6,7]

Los metales lantánidos tienen pocas aplicaciones como tales. El compuesto de mayor utilización de las tierras raras consiste en una mezcla de ellos que recibe el nombre de *Mischmetal*, con un 50 % de Ce, 40 % de La, 7 % de Fe y el restante 3 % de otros metales. Se emplea como aditivo para aceros, lo que les hace más fácilmente manipulables y les proporciona una mayor dureza. También es utilizado en aleaciones de Mg, y, en menor proporción, en la fabricación de piedras para mechero.

Un segundo campo de aplicación que recientemente ha experimentado un notable incremento es la utilización de las tierras raras en la obtención de nuevos y mejores catalizadores. En este sentido podemos señalar las aplicaciones de estos catalizadores en el control de contaminación medioambiental y sobre todo en la industria petroquímica. Asimismo, el *Didimio* (mezcla natural de Pr y Nd) es utilizado, conjuntamente con el CuCl_2 , como catalizador para la obtención de Cl_2 a partir de HCl.

Las propiedades magnéticas y ópticas que los electrones f proporcionan a los lantánidos hacen que algunos de ellos se utilicen en diversas aplicaciones específicas. Así, con didimio o La_2O_3 se fabrican lentes y vidrios protectores que absorben radiación UV. Otros óxidos, como el Eu_2O_3 , se utilizan para activar el color rojo en tubos de televisión, y el Tb_2O_3 es usado en tubos fluorescentes de color verde.

^[4] Kremers, E., *J. Chem. Educ.*, **62**, 665 (1985)

^[5] Michelsen, O.B., Editor, "*Analysis and Application of Rare Earth Materials*", Universitetsforlaget, Oslo (1973)

^[6] Marks, T.S., and Fragala, I.L., Editors, "*Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Elements Chemistry*", Reidel, Dordrecht (1984)

^[7] Lee, J.D., "*Concise Inorganic Chemistry*", Chapman & Hall, London (1991)

Por último, y de forma resumida, podemos mencionar otras aplicaciones, como la utilización del Nd en la fabricación de aparatos de láser. El Ce se utiliza en la fabricación de hornos autolimpiables, y elementos como La o Y están presentes en superconductores como $\text{La}_{(2-x)}\text{Ba}_x\text{CuO}_{(4-y)}$ o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$.

El creciente interés por el estudio de las tierras raras experimentado en los últimos años, puede comprenderse por todo lo expuesto anteriormente. Estos estudios han ido encaminados a conseguir una mejor explotación de los recursos existentes, centrándose sobre todo en desarrollar nuevos y mejores métodos que proporcionen una determinación más sensible y especialmente selectiva de los distintos elementos, así como un mejor aislamiento y purificación individual de las tierras raras.

A continuación haremos una breve descripción de los principales trabajos realizados hasta el momento tanto en lo que respecta a los métodos de determinación como a las técnicas de separación utilizadas en el procesamiento de tierras raras. Más adelante se reflejarán y discutirán los resultados experimentales obtenidos en nuestro laboratorio, y que pretenden contribuir al estudio y desarrollo de la química de las tierras raras.

DETERMINACIÓN DE TIERRAS RARAS

Dentro de los métodos más usados para la determinación de lantánidos podemos considerar dos grandes grupos, que podríamos denominar, por razones históricas, métodos clásicos y métodos espectroscópicos.

MÉTODOS CLÁSICOS

Este tipo de métodos son utilizados generalmente para la determinación de la concentración total de lantánidos, debido a que no proporcionan una gran selectividad entre los distintos elementos de la serie. Dentro de ellos, podemos diferenciar entre métodos gravimétricos, métodos complexométricos y métodos espectrofotométricos. A continuación veremos con más detalle cada uno de ellos.

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Los elementos lantánidos pueden ser separados por coprecipitación como oxalatos o como fluoruros. La coprecipitación como oxalatos^[8] se utiliza en disoluciones ligeramente ácidas y puede requerir el enmascaramiento de metales como el torio, que como ya hemos visto aparece frecuentemente en la naturaleza junto con las tierras raras. Cuando la acidez de la muestra es mayor, se emplea la precipitación como fluoruros,^[9] pudiendo darse también la interferencia del torio. Tanto en el caso de los oxalatos como para los fluoruros, el colector usado generalmente es el calcio, consiguiéndose en ambos casos buenas separaciones de los metales que típicamente aparecen junto a los metales lantánidos, tales como Al, Fe, Ti, Zr, Mn, U, Nb, Ta, K, Na, Sr, etc.

Un segundo método gravimétrico para estimar el contenido total de tierras raras en una muestra consiste en precipitar sus hidróxidos utilizando amoníaco.^[10] Para ello se necesita tener la disolución libre de posibles interferentes como fosfato, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oxálico, así como de otros metales que precipiten con amoníaco, los cuales deben ser previamente separados utilizando para ello ácido fluorhídrico o ácido oxálico, controlando el pH de la disolución para evitar la precipitación de los lantánidos. Para que la precipitación sea completa, necesitamos un pH>9, favoreciéndose además con calentamiento, pues se consigue una precipitación más compacta y más fácilmente filtrable, disminuyéndose además el peligro de adsorción.

Estos métodos de cuantificación gravimétrica han caído en desuso, y, desde hace algunos años, las aplicaciones de la gravimetría se dirigen a una separación previa de los lantánidos, para cuantificarlos posteriormente mediante otra técnica.

MÉTODOS COMPLEXOMÉTRICOS

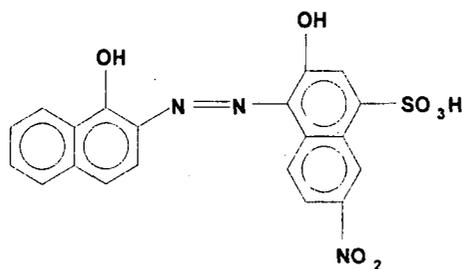
Las primeras valoraciones directas de tierras raras fueron realizadas por Flaschka, que utilizó para ello Ácido Etilendiaminotetracético (AEDT) y Negro de Eriocromo T como indicador.^[11]

[8] Willard, H.H. and Gordon, L., *Anal. Chem.*, **20**, 165 (1948)

[9] Onishi, H. and Banks, C.V., *Talanta*, **10**, 399 (1963)

[10] Hecht, F., and Donan, J., "*Anorganische Mikrogewichtsanalyse*", Springer, Berlin, p. 210 (1941)

[11] Flaschka, H., *Mikrochim. Acta*, **55** (1955)

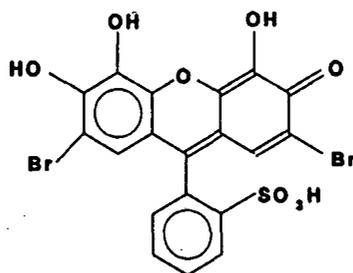


Negro de Eriocromo T

En este caso, la valoración debe realizarse manteniendo el pH entre 8 y 9, no debiendo superar este último valor, pues el complejo que se forma con el indicador se hace muy estable y no podría ser desplazado por el AEDT. En estas condiciones de trabajo, la precipitación de los hidróxidos se evita mediante la adición de tartrato a la muestra.

Con el posterior descubrimiento y desarrollo de nuevos indicadores, se hizo posible realizar valoraciones de lantánidos en medio ácido, lo cual produce un aumento en la selectividad, pues se consiguen eliminar interferencias típicas como las del magnesio y otros elementos alcalinotérreos.^[12] De entre los indicadores más habituales en este tipo de valoraciones, señalaremos a continuación algunos de los ejemplos más importantes, así como las condiciones de trabajo requeridas en cada caso.

Comenzaremos mencionando algunos de los derivados del trifenilmetano, como el Rojo de Bromopirogalol^[13] o el Naranja de Xilenol,^[14] ambos utilizados en disoluciones tamponadas con acetato o con urotropina.

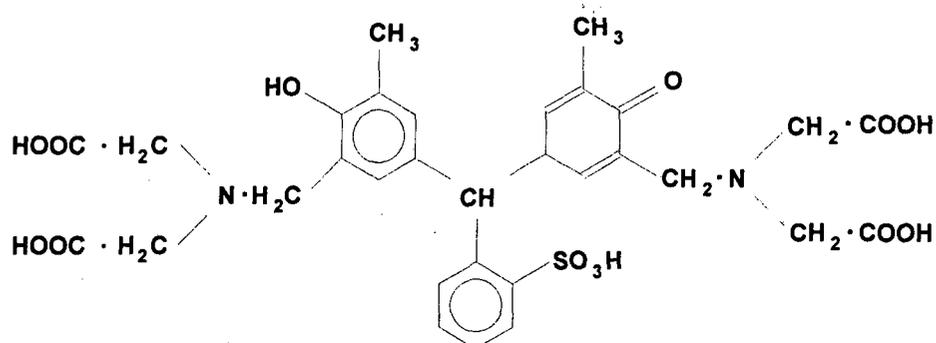


Rojo de Bromopirogalol

^[12] Schwarzenbach, G., and Flaschka, H., Editors, "Complexometric Titrations", Methuen and Co., London (1969)

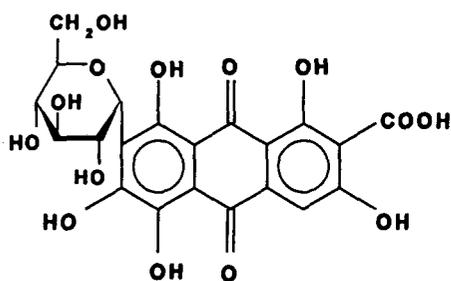
^[13] Jeničkova, A., Suk, J., and Malát, M., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **21**, 1257 (1956)

^[14] Kinnunen, J., and Wennestrand, B., *Chem. Analyst*, **46**, 92 (1957)

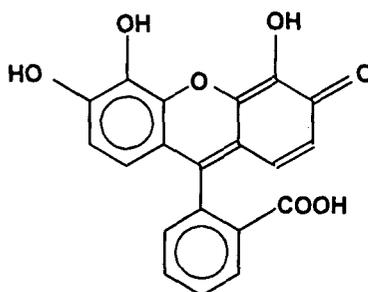


Naranja de Xilenol

El Ácido Carmínico se utiliza a pH 3,7,^[15] mientras que la Galeína se emplea, igual que los ejemplos anteriores, en disolución de urotropina.^[16]

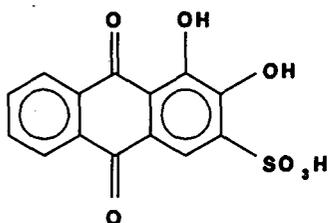


Ácido Carmínico

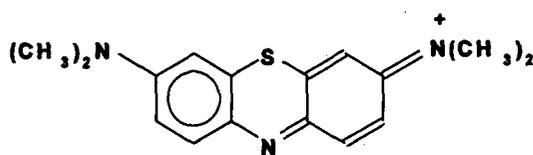


Galeína

La Alizarina S se utiliza conjuntamente con el Azul de Metileno, debiendo mantenerse la acidez en un valor alrededor de pH 4.^[17]



Alizarina S



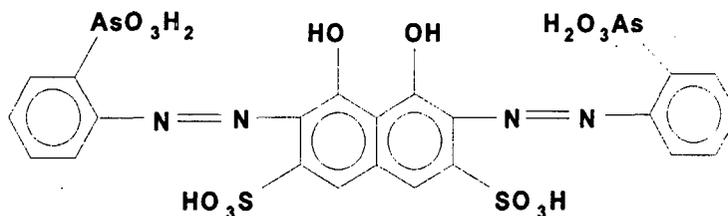
Azul de Metileno

[15] Dobrowolski, J., *Chem. Analit. (Warsaw)*, 3, 609 (1968)

[16] Sun, P.J., *J. Chinese Chem. Soc. (Formosa)*, 9, 37 (1962)

[17] Hara, R. and West, P.W., *Anal. Chim. Acta*, 14, 280 (1956)

Por último, también se ha descrito la utilización con buenos resultados del Arsenazo III, el cual requiere una acidez mayor (pH 2-4).^[18]



Arsenazo III

El principal inconveniente de los indicadores estudiados es que no poseen una gran selectividad, por lo que en las valoraciones de tierras raras pueden aparecer interferencias producidas por numerosos metales. Se hace pues necesario un cuidadoso tratamiento para evitarlas en lo posible. Así, controlando el pH de trabajo y eligiendo un indicador adecuado, eliminaremos posibles interferencias del manganeso.^[5] Por otro lado, pequeñas cantidades de hierro pueden ser enmascaradas por reducción con ácido ascórbico^[19] o clorhidrato de hidroxilamina.^[20] El ácido sulfosalicílico se usa para enmascarar al aluminio,^[14] y mediante la adición de yoduro evitamos la formación de complejos de mercurio.^[13] Por último, la utilización de tiourea elimina las interferencias producidas por metales como cinc, cadmio, mercurio y plomo.^[13]

Del mismo modo que se indicó con los métodos de determinación gravimétricos, las valoraciones directas de tierras raras han pasado a un segundo plano respecto a los métodos espectrofotométricos que se discutirán a continuación.

MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Dentro de este apartado podemos situar los métodos colorimétricos, los cuales se encuentran entre los más utilizados debido a las numerosas ventajas que presentan. Así, proporcionan una notable versatilidad, y rapidez de respuesta. Si a esto unimos la facilidad

^[18] Fritz, J.S., Oliver, R.T. and Pietrzyk, D.J., *Anal. Chem.*, **30**, 1111 (1958)

^[19] Keteinikov, A.F. and Brodskay, V. M., *Zavodskaya Lab.*, **22**, 792 (1962)

^[20] Bril, K.Y., Holzer, S. and Rethy, B., *Anal. Chem.*, **31**, 1353 (1959)

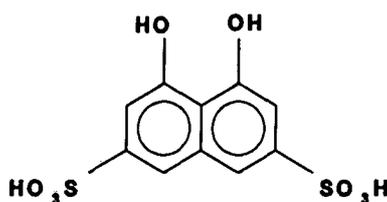
de su manejo y el bajo coste que su utilización supone, nos encontramos ante una interesante opción para determinar los elementos lantánidos.

En los años cincuenta fue muy estudiada la determinación espectrofotométrica de las tierras raras basada en las absorbancias de los elementos en solitario.^[21] Para ello se usaron longitudes de onda correspondientes a transiciones entre los orbitales 4f, lo cual proporciona alta selectividad, pero bajos valores de absorptividad molar ($10^0 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Esto obliga a usar grandes cantidades de muestra, lo que puede suponer un serio problema en muchos casos.

Otra alternativa para la determinación colorimétrica de tierras raras consiste en el uso de reactivos analíticos orgánicos para la formación de complejos coloreados. En general, estas reacciones de complejación no son específicas, pues dichos reactivos actúan de forma similar sobre todos los lantánidos, así como sobre itrio y escandio, pero nos permiten obtener valores altos de absorptividad molar ($10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).^[22]

Estos reactivos orgánicos complejantes, algunos de los cuales ya han sido mencionados, pueden ser clasificados en numerosos grupos. Por la mayor utilización que se hace de ellos, podemos destacar dos: los azo derivados del ácido cromotrópico y los reactivos tipo trifenilmetano.

a) Azo derivados del ácido cromotrópico



Ácido Cromotrópico

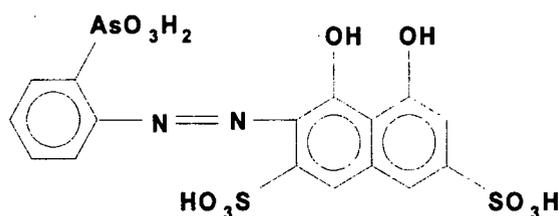
Este tipo de compuestos presentan una serie de características que hacen idónea su utilización. La complejación con el metal está favorecida por la formación de un nuevo anillo

^[21] Moeller, T. and Brantey, J.C., *Anal. Chem.*, **22**, 433 (1950)

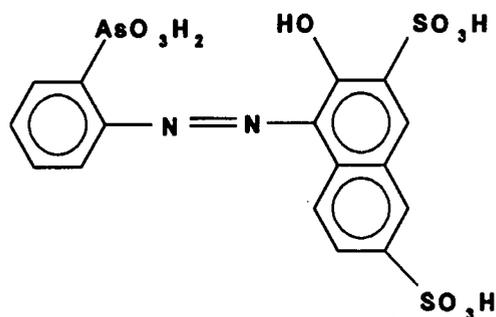
^[22] Vácha, P. and Vrbský, J., *Sbornik Vys. Shk. Khem.-Tckhnol.*, Prague, H **23**, 35 (1989)

entre dicho metal, los grupos hidroxilos, y un tercer grupo que suele ser un derivado del ácido arsénico o del fosfórico. Además, la presencia del grupo azo proporciona el color necesario en la reacción y los grupos ácido sulfónicos permiten la solubilidad en agua.

El primer reactivo utilizado para la determinación colorimétrica de tierras raras fue el Arsenazo I, cuya síntesis, junto con la del Thoron I, se debe a Kuznetsov.^[23] Forma complejos, en disoluciones cercanas a la neutralidad, de absorción máxima a 570 nm.^[24]



Arsenazo I



Thoron I

En la actualidad el Arsenazo I ha sido desplazado por el Arsenazo III (fórmula en p. 14) obtenido en 1959 por Savvin,^[25] que forma complejos con un máximo de absorción que, según los casos, puede variar entre 650 y 668 nm, y un pH óptimo variable entre 2 y 4.^[26] El Arsenazo III forma complejos 1:1 con los elementos lantánidos, provocado que se rompa la

^[23] Kuznetsov, V.I., *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **31**, 895 (1941); *Zh. Obshch. Khim.*, **14**, 914 (1944); *Zh. Analit. Khim.*, **14**, 7 (1959).

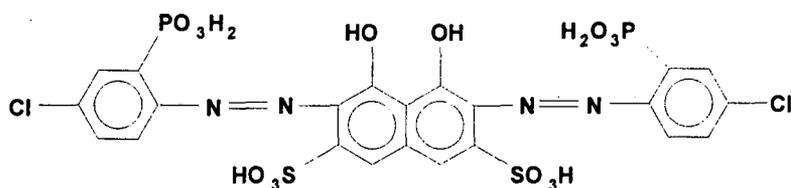
^[24] Banks, Ch.V., Thompson, J.A. and O'Laughlin, J.W., *Anal. Chem.*, **30**, 1792 (1958)

^[25] Savvin, S.B., *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **127**, 1231 (1959)

^[26] Kubaň, V. and Gladilovich, D.B., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53(8)**, 1664 (1988)

simetría inicial de la molécula, lo que conlleva una distorsión en la estructura final del complejo.

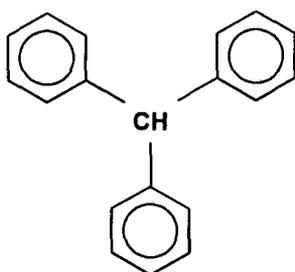
También incluido en este grupo podemos destacar el uso del Clorofosfonazo III,^[27] con distintas aplicaciones, en las cuales los máximos de absorción de los complejos formados están entre 620 y 740 nm. Dichos complejos pueden existir en un rango muy amplio de acidez, que según el sistema, puede variar entre $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl y pH 13.



Clorofosfonazo III

Por último, podemos mencionar otros derivados del ácido cromotrópico que, aunque en menor medida, también han sido utilizados en la determinación de lantánidos, como el ácido 2-(2-arsenofenilazo)-1,8-dihidroxi-7-(2,4,6-tribromofenilazo)naftaleno-3,6 disulfónico^[28] o el ácido 2-(2-arsenofenilazo)-1,8-dihidroxi-7-(2,6-dibromo-4-fluorofenilazo)naftaleno-3,6-disulfónico.^[29]

b) Reactivos tipo trifenilmetano



Trifenilmetano

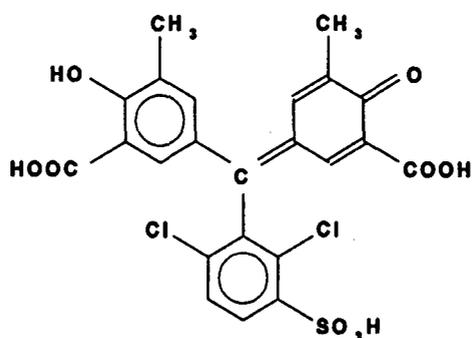
^[27] Hsu, C., Wang, X., Chen and W., Pan, J., *Microchem. J.*, **40(2)**, 175 (1989)

^[28] Zhang, X., Wang, M. and Cheng, J., *Anal. Chem.*, **60(17)**, 1670 (1988)

^[29] Zhang, X., Wang, M. and Cheng, J., *Anal. Chim. Acta*, **237(2)**, 311-15 (1990)

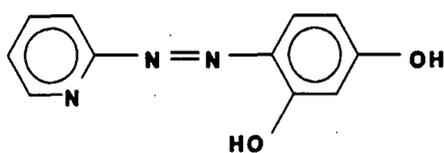
Dentro de este grupo, el reactivo más usado es el Naranja de Xilenol^[30] (fórmula en página 13). Generalmente tiene su pH óptimo entre 4 y 6,9, aunque en alguna aplicación puede trabajarse a pH 8-9. Las absorbancias máximas de los complejos formados pueden encontrarse en la zona de 572-620 nm.

También muy usado es el Cromazurol S.^[31] Es usado a pH más básico, entre 6,5 y 11,5, pudiéndose observar las máximas absorbancias de sus complejos entre 610 y 640 nm.

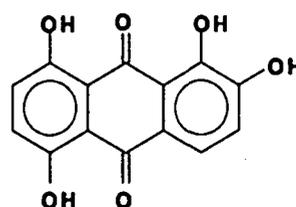


Cromoazurol S

Además de los comprendidos en estos dos grupos, hay otros reactivos orgánicos útiles en la determinación de tierras raras, aunque usados con mucha menor frecuencia. Entre ellos cabe señalar el PAR (4-(2-Piridilazo) resorcinol),^[32] la Quinalizarina,^[33] la Oxina^[34] y algunos de sus derivados dihalogenados, y el Aluminón.^[35]



PAR



Quinalizarina

^[30] Doležal, J. and Sommer, L., *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk Brun.*, **21**, 3 (1991)

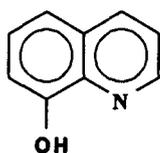
^[31] Li, Y., and Yang, M., *Huaxue Shiji*, **5**, 7 (1983); Chem. Abstr. **99**, 15698

^[32] Chartier, A., Fox, C.G. and Georges, J., *Analisis*, **20**(5), 269 (1992)

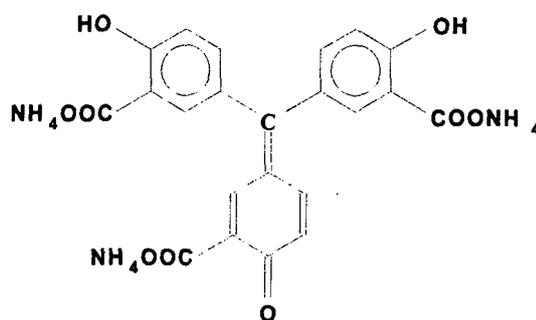
^[33] Poluektov, N.S., Makarenko, O.P., Kirillov, A.I. and Lauer, K.S., *Zh. Anal. Khim.*, **28**, 285 (1967)

^[34] Keil, R. and Fresenius, Z., *Anal. Chem.*, **245**, 362 (1969)

^[35] Sinha, S.N., Sangal, S.P. and Dey, A.K., *Chemist Analyst*, **56**, 59 (1967)



Oxina



Aluminón

Otro punto importante dentro de la determinación espectrofotométrica de tierras raras es la utilización de sistemas ternarios formados por ión metálico-reactivo orgánico-tensoactivo.^[36] Si comparamos con los sistemas binarios, la presencia del tensoactivo (ya sea catiónico o no iónico) produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción, y nos proporciona un incremento en la absorptividad molar, consiguiéndose así un aumento en la sensibilidad, que junto con el buen contraste de color son las principales ventajas de su utilización. Por el contrario, seguimos encontrándonos con el inconveniente de la baja selectividad, y generalmente las reacciones trabajan en un estrecho intervalo de concentraciones de reactivo y de tensoactivo.^[37]

Como ejemplos de posibles compuestos a utilizar como tensoactivos podemos mencionar el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMAB),^[37] bromuro de hexadecilpiridinio (CPB),^[37,38] bromuro de 1-etoxicarbonil pentadeciltrimetilamonio (Septonex)^[38] o el cloruro de (diisobutilfenoxietoxietil) dimetilbencilamonio (Hiamina 1662).^[38]

MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

La principal ventaja de la utilización de estos métodos es la mayor selectividad que en general proporcionan, lo cual permite realizar determinaciones individuales de lantánidos con mejor sensibilidad que con los llamados métodos clásicos. Por el contrario, podemos enumerar

^[36] Pilipenko, A.T. and Tananaiko, M.M., "Raznoligandnye i raznometallnye komplekxy i ikh primeneniye v analiticheskoi khimii", P. 101, Khimiya, Moscow (1983)

^[37] Gladilovič, D.B. and Kubáň, V., *Chem. Papers*, **42**(5), 607 (1988)

^[38] Hrdlička, A., Havel, J., Moreno, C. and Valiente, M., *Anal. Sci.*, **7**, 925 (1991)

como principales inconvenientes las interferencias producidas por la matriz y por el resto de los lantánidos, así como un coste y dificultad superiores a los métodos anteriormente comentados.

Dentro de estos métodos espectroscópicos, los más frecuentemente utilizados para la determinación de tierras raras son:

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) es una de las técnicas más utilizadas dentro de la química analítica. Según el procedimiento de atomización de la muestra podemos distinguir entre la absorción atómica de llama y la absorción atómica en horno de grafito. Como veremos a continuación, ambas modalidades han sido empleadas en la determinación de lantánidos.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA

La llama es el atomizador más utilizado en los equipos de absorción atómica. La muestra se introduce, en forma de aerosol, directamente en la llama, la cual está formada por una mezcla del combustible y de una sustancia oxidante. La composición de la llama determina su temperatura, y ésta, la efectividad de la atomización. En el caso de los lantánidos, proporciona buenos resultados el empleo de una llama de acetileno-óxido nitroso ($C_2H_2-N_2O$), la cual, cuando la mezcla es en proporciones estequiométricas, alcanza una temperatura de 2800 °C. Mediante su aplicación pueden realizarse determinaciones con alta precisión para el caso de, por ejemplo, neodimio, samario, europio, disprosio, holmio, erbio, tulio e iterbio, mediante la aspiración de sus percloratos.^[39] Asimismo, se ha descrito la determinación de diversos elementos lantánidos en presencia de escandio y aluminio.^[40]

Sin embargo, en ocasiones esta técnica se ve limitada en su aplicación por dos razones: en primer lugar la insuficiente sensibilidad debido a la formación de óxidos lantánidos muy estables ante la temperatura, y en segundo lugar la complejidad del espectro de absorción de muchos de los lantánidos. A pesar de esta complejidad, son escasas las interferencias

^[39] Lajunen, L.H.J. and Choppin, G.R., *Reviews in Anal. Chem.*, **9** n° 3, 91 (1989)

^[40] Otruba, V. and Sommer, L., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **335(8)**, 887 (1989)

espectrales entre los diferentes lantánidos. Así, tan sólo el praseodimio hace inutilizable la línea de 492,5 nm para la determinación de neodimio.^[41]

La sensibilidad puede ser incrementada con la adición de un material de bajo potencial de ionización, con lo que aumenta la densidad electrónica en la llama y disminuye la ionización de los metales lantánidos. Típicamente se usan metales alcalinos como sodio o potasio.^[39]

Otro recurso para aumentar la sensibilidad es el uso de disolventes orgánicos solubles en agua, debido a que la nebulización de la muestra es más efectiva al haber menor solvatación así como una menor tensión superficial.^[42] De esta forma, suele mejorarse el resultado de la determinación mediante el uso de metanol, etanol, etc.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN HORNO DE GRAFITO

La atomización electrotérmica del analito es la alternativa al uso de la llama en la EAA. Cuando se usa el horno de grafito, la muestra vaporizada permanece mayor tiempo en el atomizador, lo que proporciona un notable aumento en la sensibilidad. Esto convierte al horno de grafito en especialmente útil para el análisis de muestras con concentraciones muy bajas del elemento a analizar. Además, permite trabajar con cantidades muy pequeñas de muestra, así como la introducción directa de muestras sólidas. Como principal inconveniente podemos citar el considerable aumento de las interferencias producidas tanto por la matriz como por otros elementos presentes en la muestra.

De entre las ventajas citadas, la más importante en el caso de los lantánidos es sin duda el aumento de sensibilidad obtenido, el cual se ve incrementado por la menor tendencia de estos elementos a formar carburos estables a alta temperatura cuando se utiliza un horno de grafito. Esto hace que puedan alcanzarse límites de detección más bajos que en la absorción atómica de llama, llegándose a determinar cantidades del orden de los picogramos.^[39]

Los valores de sensibilidad pueden ser aumentados (hasta 2,5-10 órdenes de magnitud) mediante el uso de tubos de grafito recubiertos pirolíticamente.^[43] Este aumento es aún mayor

^[41] Smirnova, E.V., Lontsikh, S.V. and Sidorovski, A.I., *Zh. Anal. Khim.*, **39**, 1804 (1984)

^[42] Doghe, W. and Verbeek, F., *Anal. Chim. Acta*, **73**, 87 (1974)

^[43] Grobowski, Z., *Anal. Chem.*, **289**, 337 (1978)

si el recubrimiento se realiza con láminas de tántalo.^[44] Así por ejemplo, para el iterbio, usando tubos de grafito recubiertos, pueden alcanzarse valores de sensibilidad 800 veces mayores que para la absorción atómica de llama.^[39]

Algunas aplicaciones de esta técnica se encuentran en la determinación de lantánidos en muestras geológicas,^[45] en soluciones nucleares que contengan uranio, torio y productos de fusión,^[46] en algunas aleaciones especiales^[47] y en tejidos animales.^[48]

ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA

En los últimos años, las técnicas analíticas basadas en la espectroscopía de emisión atómica (AES), son posiblemente las preferidas a la hora de seleccionar lo que para cada analista sería su "técnica ideal". Esto es debido a su sensibilidad, selectividad y a la alta capacidad de realizar análisis multielementales. De aquí que tanto centros de investigación como numerosas casas comerciales se hayan centrado en el desarrollo de este tipo de equipos.

La fuente de excitación de plasma es la de utilización más extendida. Un plasma puede definirse como un gas, que emite radiación y que está formado por una mezcla de partículas neutras (átomos y moléculas) y de partículas cargadas (iones y electrones), siendo estas últimas las que le confieren sus características particulares. Generalmente, los plasmas utilizados con fines analíticos son generados a partir del gas argón mediante la ionización de parte de sus átomos. Para mantener esta situación, se hace necesario un aporte externo de energía que provoque y mantenga la ionización del gas. Actualmente se conocen varias formas de acoplar energía externa a un gas plasmógeno, lo cual puede ayudarnos a hacer una clasificación de los plasmas y por tanto de las técnicas que los utilizan. Sintetizando, podemos decir que un plasma puede ser generado utilizando tres tipos distintos de fuente de excitación: en primer lugar, puede usarse la descarga producida por una fuente eléctrica, formándose un *Plasma de Corriente Directa* (DCP). En segundo lugar, el plasma puede ser generado

^[44] Sen Gupta, J.G., *Talanta*, **32**, 1 (1985)

^[45] Sen Gupta, J.G., *Geostand. Newsl.*, **6**, 241 (1982)

^[46] Gerardi, M. and Pelliccia, G.A., *At. Spectrosc.*, **4**, 193 (1983)

^[47] Daidoji, H. and Tamura, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 3510 (1982)

^[48] Ma, Y., Li, S., Zhang, Z., Wu, Z., Feng, X., Su, W. and Sun, D., *Huaxe Tongbao*, **8**, 18 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 89158c

mediante una descarga de radiofrecuencias, pudiendo realizarse el acoplamiento mediante una bobina o por un condensador. En este caso tenemos, respectivamente, el *Plasma por Acoplamiento Inductivo* (ICP) y el *Plasma por Acoplamiento Capacitativo* (CCP). Por último, el plasma puede producirse por una descarga de microondas. Igual que en el caso anterior, según el dispositivo que provoque el acoplamiento de la energía externa al plasma, diferenciamos entre *Plasma Inducido por Microondas* (MIP) y *Plasma de Microondas Capacitativo* (CMP).

De entre los distintos tipos de plasma enumerados, el de acoplamiento inductivo de radiofrecuencias (ICP) se destaca notablemente del resto debido a las ventajas que proporciona en sensibilidad y estabilidad, así como el bajo nivel de interferencias. Esto permite que pueda utilizarse un amplio rango de concentraciones en las curvas de calibrado, determinar niveles de concentración normalmente no accesibles con absorción atómica de llama y obtener una relativa independencia del efecto matriz. De este modo, salvo algún trabajo con DCP-AES,^[49] la mayoría de las publicaciones de los últimos diez años sobre determinación de lantánidos con técnicas de emisión atómica, han sido realizadas con ICP-AES.

Cuando aplicamos ICP-AES a la determinación de tierras raras, el principal problema que aparece son las interferencias producidas por líneas de emisión excitadas de otros elementos lantánidos, generalmente presentes en muestras reales.^[50,51,52] El efecto producido por estas interferencias puede ser minimizado mediante tratamientos matemáticos, como veremos posteriormente con detalle.

En la bibliografía se encuentra descrita la utilización de ICP-AES en la determinación de tierras raras en diversos tipos de matrices. Algunos ejemplos son el análisis de muestras geológicas^[53] o metalúrgicas,^[54] óxidos de itrio^[55] o de lantano,^[56] aluminio,^[57] boro y sus

^[49] Zhang, J., Tian, S. and Guo, X., *Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev.*, Xu, G., Xiao, J., Editores, Vol. 1, p. 589 (1985)

^[50] Zachman, D.W., *Anal. Chem.*, **60**, 420 (1988)

^[51] Daskalova, N., Velichkov, S., Krasnobaeva, N. and Slavova, P., *Spectrochim. Acta*, **47B(14)**, E1595 (1992)

^[52] Velichkov, S., Daskalova, N. and Slavova, P., *Spectrochim. Acta*, **48B(14)**, E1743 (1993)

^[53] Brenner, I.B. and Dorfman, E., *J. Anal. At. Spectrom.*, **8(6)**, 833 (1993)

^[54] Grossman, A.M., Ciba, J. and Jurczyk, J., Spiewok, W., *Talanta*, **37(8)**, 815 (1990)

^[55] Marathe, S.M., Biswas, S.S., Patil, P.B. and Murty, P.S., *Mikrochim. Acta*, **109(5-6)**, 261 (1992)

^[56] Biswas, S.S., Kaimal, R., Sethumadhavan, A. and Murty, P.S., *Anal. Lett.*, **24(10)**, 1885 (1991)

compuestos,^[58] tejidos animales,^[59] etc. Aunque con menos frecuencia, como hemos comentado anteriormente, también pueden encontrarse ejemplos de la utilización de DCP-AES, como en la determinación de neodimio en aleaciones con hierro y boro.^[60]

Hoy en día, la aplicación del ICP que se encuentra más en boga es aquella en la que se usa dicha técnica acoplada a la espectrometría de masas (ICP-MS).^[61,62] En este caso, el sistema de atomización sigue siendo un plasma de radiofrecuencias de acoplamiento inducido, pero se ha sustituido el sistema óptico de detección por un espectrómetro de masas. Con dicha técnica pueden obtenerse límites de detección que, por ejemplo, para lantano y cerio son diez veces menores que con ICP-AES.^[39] Sus principales ventajas sobre otros métodos espectrométricos son su gran rapidez, límites de detección extremadamente bajos, muy pocas o ninguna interferencias químicas, necesidad de una sola solución de calibrado y fácil preparación de la muestra. Otra ventaja que presentan los equipos de ICP-MS es la posibilidad de incorporar un sistema de láser como dispositivo atomizador (LA-ICP-MS), lo que permite realizar determinaciones in situ de muestras sólidas.^[63,64]

OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Aunque menos frecuentemente, otras técnicas han sido empleadas en la determinación de tierras raras. Así, por su creciente importancia en los últimos años, podemos mencionar algunos trabajos realizados con Fluorescencia de Rayos X,^[65] Electroforesis Capilar,^[66] Análisis por Activación Neutrónica,^[67] así como algunos estudios polarográficos y voltamétricos.^[68]

^[57] Mahanit, H.S. and Barnes, R.M., *Appl. Spectrosc.*, **37**, 261 (1983)

^[58] Humston, P., *Anal. Chim. Acta*, **155**, 247 (1983)

^[59] Jiang, Z., Liao, Z. and Le, X., *Wuhan Daxue Xuebao*, Ziran Kexueban, **2**, 123 (1984); Chem. Abstr. **101**, 207040m

^[60] Potter, N.M. and Vergosen III, H.E., *Talanta*, **32**, 545 (1985)

^[61] Takaku, Y., Masuda, K., Takahashi, T. and Shimamura, T., *J. Anal. At. Spectrom.*, **8(5)**, 687 (1993)

^[62] Marabini, A.M., Passariello, B. and Barbaro, M., *Mater. Chem. Phys.*, **31(1-2)**, 101 (1992)

^[63] Feng, R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58(6)**, 1615 (1994)

^[64] Chenery, S. and Cook, J.M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **8(2)**, 299 (1993)

^[65] Marco-Parra, L.M., Greaves, E. D., Paz, J.L. and Sajo-Bohus, L., *X-Ray Spectrom.*, **22(5)**, 362 (1993)

^[66] Jimidar, M., Hamoir, T., Degezelle, W., Massart, D. L. and Soykenc, S., Van de Winkel, P., *Anal. Chim. Acta*, **284(1)**, 217 (1993)

^[67] Shmanenkova, G.I., Schelkova, V.P., Uritskya, T.P. and Volkova, L.V., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **151(2)**, 397 (1991)

SEPARACIÓN DE TIERRAS RARAS

La separación de especies químicas en general, y de los metales lantánidos en particular ha recibido, desde la antigüedad, una gran atención por parte de los investigadores. Esto es debido a la creciente necesidad de incrementar la pureza de las especies obtenidas, así como al hecho de que tras una previa separación, la determinación de estas especies resulta mucho más precisa.

Como ya se ha visto con anterioridad, los iones trivalentes de los elementos lantánidos, así como del lantano, itrio y escandio presentan un comportamiento químico muy similar, por lo que su separación individual es considerada como una de las separaciones inorgánicas más complejas.

En general, los lantánidos pueden ser separados mediante diversas técnicas, de las cuales las más utilizadas son la coprecipitación, diversas técnicas cromatográficas y la extracción por disolvente.

SEPARACIÓN POR COPRECIPITACIÓN

Este procedimiento ya se ha mencionado anteriormente cuando se habló de la determinación de tierras raras. Mediante su utilización se consigue la precipitación de los elementos lantánidos conjuntamente con otra especie elegida con anterioridad y que actúa como colector. Los agentes precipitantes o colectores más usados son los fluoruros y oxalatos de lantano, calcio y torio.^[69]

En algunos casos en los que aparecen en grandes cantidades, se hace necesaria la eliminación previa de metales como uranio, torio, aluminio o hierro. En el caso de que usemos como coprecipitante una sal de torio, éste debe eliminarse posteriormente, para lo que pueden usarse diversas técnicas, como por ejemplo mediante un intercambiador aniónico y utilizando medio nitrato, con lo que tendremos el torio en la forma $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.^[69] También puede separarse el torio del resto de los lantánidos mediante extracción líquido-líquido con éteres corona.^[70]

^[68] Wang, C. and Fu, X., *Anal. Lett.*, **26**(10), 2203 (1993)

^[69] Korkisch, J., Editor, *"Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions"*, Pergamon Press Ltd., Oxford (1969)

^[70] Du, H.S., Wood, D.J., Elshani, S. and Wai, C.M., *Talanta*, **40**(2), 173 (1993)

En la actualidad, la aplicación más utilizada de la coprecipitación de tierras raras va encaminada a producir la reextracción de los lantánidos después de haber sido extraídos mediante procesos de extracción con disolvente, haciéndose en estos casos especial hincapié en el control del tamaño de las partículas obtenidas. Dentro de este apartado, podemos mencionar la utilización de oxalato^[71] o sulfato^[72] como agentes precipitantes.

SEPARACIÓN POR TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

De todas las técnicas de separación utilizadas hasta el momento, las cromatográficas son sin duda las que mejor resultado proporcionan en la separación individual de la totalidad de las tierras raras. A esto puede unirse el hecho de que, simultáneamente a la separación, puede ser realizada la cuantificación de cada uno de los elementos presentes en la muestra, lo que hace muy recomendable su utilización. Es por ello que actualmente, la mayoría de los procesos industriales para separación y purificación de los lantánidos, se basan en técnicas cromatográficas.

Estas técnicas podrían encuadrarse también dentro de la sección correspondiente a la determinación de tierras raras. El hecho de incluirlas en este punto se debe a que en gran número de publicaciones se le da un mayor relieve a los aspectos de separación, dándose luego distintas opciones de determinación, las cuales han sido tratadas en este estudio con anterioridad.

Dentro de las distintas técnicas cromatográficas, la cromatografía de gases es ideal para la rápida separación y determinación de lantánidos. Sin embargo, en la práctica se encuentra con numerosas limitaciones debido a la no idealidad de las propiedades cromatográficas de los derivados estudiados. Es por esta razón que está más extendido el uso de la cromatografía líquida para llevar a cabo dicha separación. A continuación detallaremos cada una de las modalidades de la cromatografía líquida que se utilizan para la separación de los elementos lantánidos.

^[71] Lee, J. and Doyle, M., in Bautista, R.G. and Jackson, N., Editors "*Rare Earths, Resources, Science, Technology and Applications*" (1991)

^[72] Zielinski, S. and Szczepanik, A., *Hydrometallurgy*, **33**, 219 (1993)

CROMATOGRAFÍA EN PAPEL Y CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

A pesar de ser consideradas esencialmente cualitativas, o a lo sumo semicuantitativas, estas técnicas son muy versátiles y efectivas para la separación de lantánidos. Así, se ha descrito la separación de la totalidad de los elementos lantánidos en un solo paso, utilizando cromatografía de capa fina.^[73]

En la cromatografía en papel se usa como fase estacionaria un soporte de celulosa, el cual puede ser impregnado, según el medio a utilizar, simplemente con agua,^[74] con β -hidroxiquinoleína^[75] o con intercambiadores iónicos,^[76] usándose normalmente como fase móvil disoluciones acuosas de ácidos minerales, que pueden estar mezcladas con disolventes orgánicos. A esta fase móvil también pueden adicionarse agentes complejantes como el ácido láctico^[77] o AEDT^[78] para modificar las propiedades de partición.

Después de la separación, y previa extracción, la determinación suele hacerse por valoración complexométrica o por colorimetría, pudiéndose utilizar la práctica totalidad de los indicadores y reactivos que han sido expuestos anteriormente.

Con la aparición de la cromatografía en capa fina, ésta sustituyó a la cromatografía en papel en la separación de tierras raras, aportando una serie de ventajas como son una mayor velocidad, sensibilidad y simplicidad, así como una mejor resolución. La determinación suele realizarse de modo similar a la de papel, siendo los reactivos más frecuentemente utilizados la 8-hidroxiquinoleína,^[79] clorofosfonazo-m-NO₂^[80] y sobre todo el Arsenazo III.^[81]

CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

A partir de los años setenta, con los avances experimentados en la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), ésta es la técnica cromatográfica más extensamente utilizada en

^[73] Specker, H. and Hufnagel, A., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **318**, 198 (1984)

^[74] Dhar, M.L. and Choudahary, O.S., *Anal. Lett.*, **18**, 487 (1985)

^[75] Nagai, H., *Bunseki Kagaku*, **15**, 50 (1966)

^[76] Chen, L., and Yuan, B., *Xiangtau Daxue Ziran Kexue Xuebao*, **81** (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 269

^[77] Dubuquoy, C., Gusmini, S. and Pourpard, D., *J. Chromatogr.*, **70**, 216 (1972)

^[78] Poyarkova, I.L., *Chem. Abstr.*, **80**, 127823c (1974)

^[79] Johri, K.N. and Bakshi, K., *Chromatographia*, **5**, 309 (1972)

^[80] Hsu, Z.F., Jia, X.P. and Hu, C.S., *Talanta*, **33**, 455 (1986)

^[81] Ishida, K., Ninomiya, S., Takeda, Y. and Watanabe, K., *J. Chromatogr.*, **351**, 489, (1986)

la separación de tierras raras.^[82,83] Dentro de los distintos tipos existentes, la modalidad basada en el intercambio catiónico es la más usada, aunque no la única, pudiendo también utilizarse modalidades basadas en extracciones por par iónico, intercambio aniónico, etc. En todo caso, podemos encontrar separaciones cromatográficas que utilizan tanto el fenómeno de la *adsorción* como el de la *partición*, es decir, la extracción sólido-líquido o líquido-líquido respectivamente.

Independientemente de la fase estacionaria utilizada, la separación mediante intercambiadores iónicos explota uno de los tres fenómenos siguientes:

- diferencias en estados de oxidación,
- diferencias en las esferas de hidratación de los iones trivalentes (Ln^{3+}) de las tierras raras, y
- diferencias entre las constantes de formación de los complejos formados entre los iones Ln^{3+} y agentes complejantes que pueden ser añadidos tanto en la fase móvil como en la estacionaria.

De estas tres modalidades, la que produce mejores resultados es la utilización de agentes complejantes, pues debido a la alta afinidad de los lantánidos trivalentes por los intercambiadores catiónicos, éstos no pueden ser eluidos normalmente sin complejarlos, a no ser con ácidos muy concentrados (p.e. $3\text{-}5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)^[84] lo cual puede producir errores en la determinación, además de dañar los instrumentos.

Como eluyentes más utilizados podemos citar el tartrato,^[85] AEDT,^[86] HIBA (Ácido α -hidroxibutírico),^[87] etc., siendo el último de ellos el que proporciona mejores resultados.^[84] Como ejemplos significativos podemos mencionar el trabajo de Elchuck y Cassidy en el que con una columna Nucleosil SCX y utilizando HIBA a pH 4,6 como fase móvil, separan la totalidad de los cationes lantánidos en unos 17 minutos,^[88] o el uso de lactato amónico como

^[82] Saraswati, R., Desikan, N.R. and Rao, T.H., *Mikrochim. Acta*, **109**(5-6), 253 (1992)

^[83] Hrdlička, A., Havel, J. and Valiente, M., *J. High Resol. Chromatogr.*, **15**, 423 (1992)

^[84] Robards, K., Clarke, S. and Patsalides, E., *Analyst*, **113**, 1757 (1988)

^[85] Smith, R.L. and Pietrzyk, D.J., *Anal. Chem.*, **56**, 610 (1984)

^[86] Schoebrechts, F., Merciny, E. and Duyckaerts, G., *J. Chromatogr.*, **179**, 63 (1979)

^[87] Cassidy, R.M. and Elchuck, S., *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 217, (1980)

^[88] Elchuck, S. and Cassidy, R.M., *Anal. Chem.*, **51**, 1434 (1979)

fase móvil, que proporciona mejores resultados en el caso de usar acoplados ICP-AES y HPLC.^[89]

Menos usadas para lantánidos son las técnicas cromatográficas de intercambio aniónico^[90] y de intercambio iónico con resinas quelatantes.^[91] Una aplicación interesante de esta última es la preconcentración de lantánidos en aguas naturales, realizándose la posterior determinación por ICP-AES,^[92] previa descomposición de la resina utilizada.

Otras modalidades cromatográficas también utilizadas en algunas ocasiones son la cromatografía de par iónico^[93] y la cromatografía iónica.^[94] Para el primer caso, se ha descrito la separación completa de todos los lantánidos en menos de 16 minutos.^[95] En la segunda de ellas, se intentan optimizar los resultados obtenidos mediante la utilización simultánea de dos columnas de intercambio iónico conectadas en serie y detección conductimétrica continua.^[96]

En las distintas modalidades que utilizan la formación de complejos, y debido a la debilidad de los mismos, no es habitual usar la determinación fotométrica directa en estas técnicas de cromatografía en columna. Así pues, se recurre a la derivatización post-columna, produciéndose la mezcla del lantánido eluido con un reactivo colorimétrico, normalmente Naranja de Xilenol^[97] o Arsenazo III,^[98] cuyos complejos se miden a las longitudes de onda de 630 y 658 nm respectivamente. Aunque con menos frecuencia, también se utilizan PAR, Rojo de Alizarina S o Arsenazo I^[88] cuyos complejos pueden medirse a las longitudes de onda de 520, 515 y 585 nm respectivamente.

También se han empleado para la determinación, acoplamientos con absorción atómica o con ICP, aprovechando así su mayor sensibilidad y selectividad.^[87] En el caso de ICP, como

^[89] Yoshida, K. and Haraguchi, H., *Anal. Chem.*, **56**, 2580 (1984)

^[90] Hubicka, H., *Pol. J. Appl. Chem.*, **35**(1-2), 27 (1991)

^[91] Yokoyama, T., Asami, S. and Kanosato, M., *Chem. Lett.*, **2**, 383 (1993)

^[92] Miyazaki, A. and Barnes, R.M., *Anal. Chem.*, **53**, 299 (1981)

^[93] Kubaň, V. and Gladilovich, D.B., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**(8), 1664 (1988)

^[94] Watkins, R.T. and Le Roex, A.P., *Geochem. J.*, **26**(4), 241 (1992)

^[95] Knight, C.H., Cassidy, R.M., Recoskie, B.M. and Green, L.W., *Anal. Chem.*, **56**, 474 (1984)

^[96] Small, H., Stevens, T.S. and Bauman, W.C., *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975)

^[97] Hirose, A., Iwasaki, Y., Iwata, I., Ueda, K. and Ishii, D., *J. High Resolut. Chromatogr.*, *Chromatogr. Commun.*, **4**, 530 (1981)

^[98] Cassidy, R.M., Elchuck, S. and Dasgupta, P.K., *Anal. Chem.*, **59**, 85 (1987)

ya se ha mencionado, se usa como eluyente el lactato amónico, evitándose con ello posibles problemas con el nebulizador y la antorcha.

Por último, también existe la posibilidad de elegir para la determinación un método indirecto^[99] (conductimetría, amperometría, refractometría, etc.), haciéndose en estos casos necesaria una elección especialmente cuidadosa de la fase móvil.

SEPARACIÓN POR EXTRACCIÓN CON DISOLVENTE

El proceso de extracción con disolvente o extracción líquido-líquido, puede describirse mediante una expresión simple como sigue:



donde el subíndice "org" acompaña a aquellas especies que se encuentran en fase orgánica.

En el primer paso del proceso o *extracción*, el metal, M , es transferido de la fase acuosa a la orgánica mediante la acción del extractante, E_{org} , formándose el complejo, ME_{org} . Normalmente, en los procesos de extracción se busca un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, con lo que se consigue aumentar el rendimiento.

El segundo paso o *reextracción* es el opuesto al primero, y el metal previamente extraído es transferido a una segunda fase acuosa. En este punto, cuando lo que se desea es reextraer una especie desde la fase orgánica a la acuosa, se necesita un desplazamiento del equilibrio (1) hacia la izquierda.

Para la extracción de lantánidos, y salvo en el caso de alcoholes y de la hexanona, los extractantes se utilizan disueltos en un disolvente orgánico, que puede ser tanto alifático como aromático, o bien una mezcla de ambos.

La clasificación de los sistemas de extracción con disolvente más frecuentemente empleada se basa en el tipo de interacción química que produce la extracción. Así, podemos

^[99] Fritz, J.S., *Anal. Chem.*, 59, 335A (1987)

hablar de *sistemas con formación de complejos, sistemas con asociación de iones y sistemas con solvatación*.^[100]

SISTEMAS CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS

En la literatura, la extracción mediante formación de complejos de un ión lantánido, Ln^{3+} , utilizando un extractante, HA, es generalmente descrita asumiendo la formación de una sola especie entre el catión y el extractante. Sabiendo que esta asunción no siempre resulta cierta, en este punto, y para simplificar los conceptos de la extracción líquido-líquido, la aceptaremos y representaremos el proceso general mediante la expresión:



Dentro de este grupo podemos a su vez distinguir entre dos tipos de extractantes: *extractantes quelatantes y extractantes ácidos*.

Extractantes Quelatantes

Son compuestos que contienen grupos donadores capaces de formar complejos polidentados con los iones lantánidos.

Los más importantes son las oximas 2-hidroxibenzofenona sustituidas (p.e.: LIX 54, Acorga, SME, etc.) y las 8-hidroxiquinoleínas sustituidas (p.e.: Kelex 100, LIX 26, LIX 34, etc.).^[100]

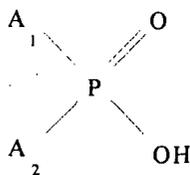
Extractantes Ácidos

Son compuestos que actúan mediante un proceso de intercambio catiónico, liberando uno o varios protones al unirse con el catión que extraen. Podemos subdividirlos en:

^[100] Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., Editors, "Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy", Elsevier, Amsterdam (1984)

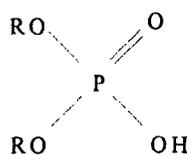
a) Derivados de Ácidos Fosfóricos

En general podemos representarlos:

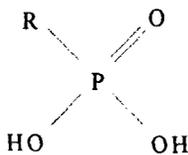


donde A_1 y A_2 son sustituyentes que pueden ser iguales o distintos entre sí y pueden corresponderse con los grupos -OH, -OR, -OAr, -R o -Ar. Dependiendo de los sustituyentes que aparezcan, las características del extractante pueden variar notablemente. Sin embargo, el factor principal, y que da las propiedades extractantes a estos compuestos es la presencia del grupo >P(O)OH .

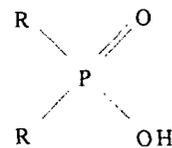
Como hemos dicho, los sustituyentes A_1 y A_2 que aparezcan van a ser muy importantes para establecer las propiedades de cada extractante en particular. Además, esto nos ayuda a hacer una clasificación de los distintos derivados organofosforados. Así, si uno de los sustituyentes es un alquil o un aril, tenemos derivados de ácidos organofosfónicos, y si son dos los sustituyentes de este tipo, tenemos derivados de ácidos organofosfínicos. Algunos ejemplos:



Ácido dialquilfosfórico



Ácido monoalquilfosfónico

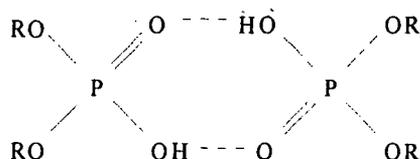


Ácido dialquilfosfínico

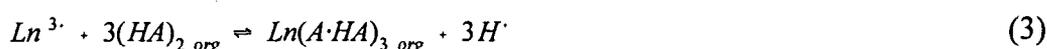
En numerosos estudios se ha descrito el hecho de que estos extractantes, cuando se encuentran en disolución orgánica tienden a asociarse en dímeros^[101,102] mediante la formación de puentes de hidrógeno:

^[101] Fenaro, J.R., and Peppard, D.F., *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 389 (1963)

^[102] Yoshizuka, K., Koba, M. and Inoue, K., in *Solvent Extraction in the Process Industries*, Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Editors, Vol. 1, p.242 (1993)

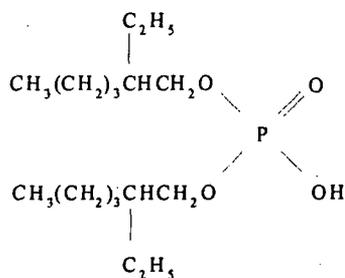


Esta dimerización puede hacer que el proceso de extracción sea más complejo. En general, está aceptado que si el metal se encuentra a baja concentración en la fase orgánica, la ecuación que rige este proceso de extracción es:^[103]



donde HA representa al extractante ácido.

De entre todos los conocidos, los más versátiles son los ácidos alquifosfóricos, y especialmente el Ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA):



Sin duda alguna, es uno de los extractantes más ampliamente estudiado y aplicado, tanto a escala de laboratorio como en la industria. Proporciona buenos resultados para la extracción y separación de gran número de metales, así, además de los lantánidos,^[104,105] el D2EHPA ha

^[103] Dyrssen, D. and Liem, H.D., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1091 (1960)

^[104] Sato, T., *Hidrometallurgy*, **22**, 121 (1989)

^[105] Daoud, J.A., Khalifa, S.M., Gasser, M. and Aly, H.F., in *Solvent Extraction in the Process Industries*, Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Editors, Vol. 1, p.320 (1993)

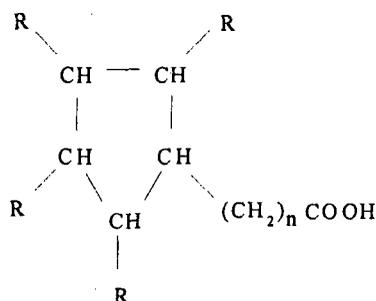
sido utilizado para un gran número de metales, entre ellos los más importantes: uranio,^[106] vanadio,^[107] y numerosos metales divalentes tales como zinc, cobalto, cobre, etc.^[108]

Los excelentes resultados proporcionados por el D2EHPA han contribuido al estudio y desarrollo de otros extractantes ácidos del mismo tipo. De entre ellos, podemos destacar las numerosas aplicaciones que en los últimos años está teniendo, en el campo de las tierras raras, el éster mono-2-etilhexil del ácido 2-etilhexil fosfónico,^[109] comercializado por diversas casas comerciales con nombres como SME 418, PC-88A o Ionquest 801. Otros extractantes ácidos utilizados son el Ácido di(2-etilhexil)fosfínico (PIA-8)^[110] o el Ácido di(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (Cyanex 272).

b) Ácidos Carboxílicos

Podemos hablar de dos subgrupos:

- Ácidos Nafténicos: son ácidos monocarboxílicos alifáticos cíclicos, obtenidos como subproducto del petróleo. Su estructura general es:



^[106] Brown, K.B. and Coleman, C.F., *Prog. Nucl. Energy*, Series III, 2, 3 (1958)

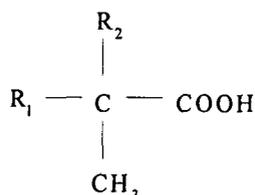
^[107] Hirai, T. and Komasaawa, I., in *Solvent Extraction in the Process Industries*, Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Editores, Vol. 1, p.356 (1993)

^[108] Preston, J.S and du Preez, A.C., Report No. M378, Mintek (1988)

^[109] Thakur, N.V., Jayawant, D.V., Iyer, N.S. and Koppiker, K.S., *Hydrometallurgy*, 34(1), 99 (1993)

^[110] Li, D., Ma, G., Zhang, X., Zhao, Y., Xue, L. and Zhi, X., in *Solvent Extraction in the Process Industries*, Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Editors, Vol. 1, p.384 (1993)

- Ácidos Versáticos: Son compuestos obtenidos sintéticamente. Los más usados son el Versatic 9^[111] y el Versatic 911.^[112] Su fórmula general es:



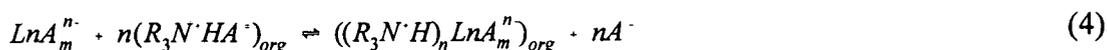
Igual que ocurre con los derivados del ácido fosfórico, estos extractantes suelen estar formando dímeros cuando se encuentran en disolventes no polares.^[113]

El principal problema que puede aparecer durante su utilización es que algunos tienen una alta solubilidad en disoluciones acuosas,^[75] pudiéndose dar el paso del extractante desde la fase orgánica a la acuosa.

SISTEMAS CON ASOCIACIÓN DE IONES

Los principales extractantes encuadrados en este grupo son aminas, tanto primarias (RNH_2), como secundarias (R_2NH) o terciarias (R_3N), así como haluros de amonio cuaternario ($R_4N^+ X^-$).

Su utilización es posible cuando los metales a extraer forman especies aniónicas en disolución, las cuales son extraídas por las aminas en un proceso de intercambio aniónico, que en el caso de los lantánidos puede representarse:



La amina a utilizar es previamente convertida en la sal para obtener el anión que realizará el intercambio y que será el verdadero extractante. Esta reacción es:



^[111] Spitzer, E.L.T.M., Radder, J. and Siegmann, R.H., "Solvent Extraction of Metals from Aqueous Solutions by Synthetic Carboxylic Acids", Presented at the XXXVI Congress Indust. Chem., Brussels, Sept. 1966

^[112] Vegler, C.G., *Chem. and Ind.*, 1461 (1970)

^[113] Pyatnitskii, L.V., Sidorenko, V.M. and Sukdan, V.V., *Zh. Anal. Khim.*, 26, 683 (1971)

Así, por ejemplo, la extracción de tierras raras en medio sulfato puede ser llevada a cabo con la n-dodecilamina, extrayéndose en forma de $(RNH_3)_3Ln(SO_4)_3$ ^[114] o con sales de amonio cuaternario en medio nitrato.^[115]

SISTEMAS CON SOLVATACIÓN

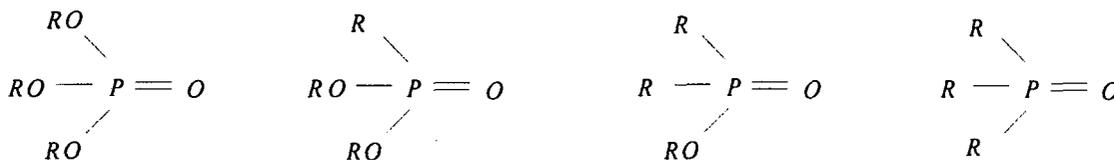
El último grupo de extractantes que estudiaremos lo constituyen moléculas que poseen átomos donadores de electrones, lo cual les permite formar complejos con los lantánidos mediante solvatación. Para que el complejo extraído en fase orgánica mantenga la neutralidad requerida, siempre es coextraído algún anión presente en la disolución acuosa.

De entre los extractantes encuadrados en este grupo, podemos distinguir:

Extractantes con Enlaces Fósforo-Oxígeno

Son compuestos muy polares, y pueden sustituir al H₂O en la primera esfera de coordinación de los iones metálicos.

Son derivados del ácido fosfórico siendo posible encontrar:



Los tres primeros son ésteres de dicho ácido (fosfatos, fosfonatos y fosfinatos respectivamente), mientras que el cuarto es un óxido de fosfina.

La solubilidad en agua, y por tanto las posibles pérdidas de extractante, disminuye al aumentar el número de radicales -R que poseen.

El mecanismo de extracción es similar en todos, siendo el oxígeno del grupo fosforilo el responsable del enlace de coordinación formado con el metal. Para que la extracción se lleve a cabo de forma efectiva, se precisa un medio salino que contribuye a la formación del correspondiente complejo neutro, conteniendo al lantánido, en la fase orgánica.

^[114] Shevchuk, A.I., Ivanova, Zh.M. and Stepanova, L.N., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **14**, 1495 (1969)

^[115] Lu, D. Horng, J.S. and Hoh, Y.C., *J. Less-Common Met.*, **149**, 219 (1989)

De entre todos ellos, el más conocido y utilizado es sin duda el Tri-n-butil fosfato (TBP),^[116,117] pudiéndose realizar con él buenas extracciones de lantánidos en diversos medios salinos, como NH_4NO_3 , NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ^[112].

Otros derivados del ácido fosfórico utilizados como extractantes solvatantes para tierras raras son el óxido de tri-n-butilfosfina (TOPO)^[69] y el Cyanex 925^[118], que en realidad es una mezcla comercial del óxido de tri (2,4,4-trimetilpentil) fosfina y del óxido de di (2,4,4-trimetilpentil)octil fosfina. En ambos casos, no se han observado mejores resultados que los proporcionados por el TBP, de ahí su escasa utilización.

Otros Extractantes Solvatantes

Podemos mencionar otros compuestos con enlaces carbono-oxígeno, como éteres, cetonas, ésteres y alcoholes. Estos compuestos no son, en general, buenos extractantes de los elementos lantánidos. En algunos casos pueden alcanzarse resultados aceptables. Por ejemplo podemos extraer el escandio en una extensión del 84%, en presencia de un medio salino como el nitrato de litio, utilizando dietiléter^[114]. También, podemos llegar a extraer los elementos lantánidos utilizando hexanol, pero necesitamos saturar la fase acuosa con nitratos hasta en un 90%.^[119]

Otro tipo de extractantes quelatantes usados son compuestos que contienen enlaces fósforo-azufre, como por ejemplo el Sulfuro de tri-iso-butilfosfina (Cyanex 471) o ácidos tipo dialquilditiofosfóricos.^[120]

Actualmente, este tipo de extractantes solvatantes, y en general gran cantidad de bases de Lewis, están siendo muy utilizados como agentes sinérgicos en la extracción de tierras raras, obteniéndose resultados muy satisfactorios.^[121]

^[116] Majdan, M., *Hydrometallurgy*, **35**(2), 179 (1994)

^[117] Buchalova, M., Komorova, L., Galova, M. and Lenyel J., *Chem. Pap.*, **44**(4), 557 (1990)

^[118] Garcia, R., Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Barcelona (1992)

^[119] Templeton, C.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2187 (1949)

^[120] Curtui, M. and Haiduc, I., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **164**(2), 91 (1992)

^[121] Bangroo, P.N. and Arora, H.C., in *Solvent Extraction in the Process Industries*, Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Editors, Vol. 1, p.336 (1993)

COMPUESTOS MACROCÍCLICOS

Aunque muy utilizados para otros metales, los compuestos macrocíclicos, y más concretamente los éteres corona, no han encontrado una óptima aplicación en la extracción de lantánidos, debido a la dificultad de encontrar compuestos macrocíclicos idóneos para el reconocimiento molecular de cationes trivalentes como los lantánidos y que presenten la suficiente lipofilicidad como para ser empleados en extracción líquido-líquido. La alta selectividad que puede alcanzarse con este tipo de extractantes hace que se siga trabajando sobre este punto, ya sea para conseguir derivados hidrofóbicos de los éteres corona, usando mezclas de extractantes, etc.^[122]

SISTEMAS DE MEMBRANA LÍQUIDA

Una membrana líquida es, esencialmente, una barrera líquida que separa dos disoluciones inmiscibles con ella y a través de la cual se realiza un transporte de especies químicas.^[123]

De este modo, las membranas líquidas objeto de nuestro estudio consisten en una disolución orgánica situada entre dos disoluciones acuosas, la primera de ellas es la *disolución cargada*, en la cual se encuentran inicialmente las especies químicas a transportar. La segunda o disolución receptora, es aquella que recibe a dichas especies tras pasar a través de la disolución orgánica que actúa como membrana líquida.

El transporte de las especies químicas a través de la membrana líquida ocurre mediante la simultaneidad de los procesos de extracción y reextracción. Es decir, nos encontramos ante un proceso cinético, en el cual, a diferencia de los procesos de extracción líquido-líquido, no llega a alcanzarse el equilibrio entre las distintas especies que intervienen en el proceso.

Dentro de las membranas líquidas, podemos encontrar dos tipos de mecanismo de transporte, que a su vez pueden ser subdivididos según se muestra esquemáticamente en la figura I.1, y se detalla a continuación:^[124]

^[122] Nash, K.L., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11(4), 729 (1993)

^[123] Noble, R.D. and Way, J.D., Editors, "*Liquid Membranes. Theory and Applications*", ACS, Washington (1987)

^[124] Schlosser, S., in *COMETT Advanced Course on Membrane Technology, Module 4*, Arcavacata di Rende (Italy) (1993)

1. Transporte Simple: la membrana líquida está constituida simplemente por un disolvente orgánico. Podemos diferenciar:

1.a. *Permeación Simple*: las especies químicas atraviesan la membrana líquida debido a su solubilidad en ella. El transporte se detiene cuando se alcanza el equilibrio de concentraciones.

2.a. *Permeación con Reacción Química en la Disolución Receptora*: el transporte es ayudado por la presencia de un reactivo en la disolución receptora. Con esto aumentamos la capacidad y selectividad del transporte, especialmente si el producto formado en la disolución receptora es insoluble en la membrana líquida.

2. Transporte Asistido: en este caso, la disolución orgánica que actúa como membrana lleva disuelto un agente extractante que realiza el papel de transportador de las sustancias que se desean transferir de la fase acuosa cargada a la receptora. Podemos diferenciar:

2.a. *Transporte Facilitado*: aunque las especies pueden pasar a través de la membrana por permeación simple, también reaccionan reversiblemente con el agente transportador.

2.b. *Contratransporte Acoplado*: la especie de interés forma un complejo con el extractante, el cual difunde hasta la interfase membrana-disolución receptora, donde es liberado por la acción de otra especie que compleja con el extractante y da el proceso opuesto. El resultado final es un contratransporte, en relación estequiométrica, de ambas especies. Un ejemplo típico es el del transporte de lantánidos con extractantes ácidos, como el D2EHPA,^[104] en el que se produce un contratransporte de protones. La distinta concentración de protones en ambas disoluciones acuosas resulta ser el factor que impulsa el transporte.

2.c. *Cotransporte Acoplado*: en este caso, la especie de interés es transportada conjuntamente con otra especie presente en la disolución cargada, y que es necesaria para la formación de complejos neutros en la disolución orgánica. Podemos encontrar un ejemplos en el cotransporte de lantánidos con extractantes solvatantes como el TBP^[116], en el que el complejo formado incluye el anión presente en el medio, generalmente NO_3^- , cuya concentración, de modo similar al anterior, será el factor impulsor del transporte.

2.d. *Transporte Primario Activo*: también se produce un cotransporte de especies, pero la fuerza impulsora del transporte es, en este caso, la existencia de reacciones redox. Un ejemplo puede ser el transporte de europio con el dicitohexano-18-corona-6,^[125] en el que previamente se realiza la reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} .

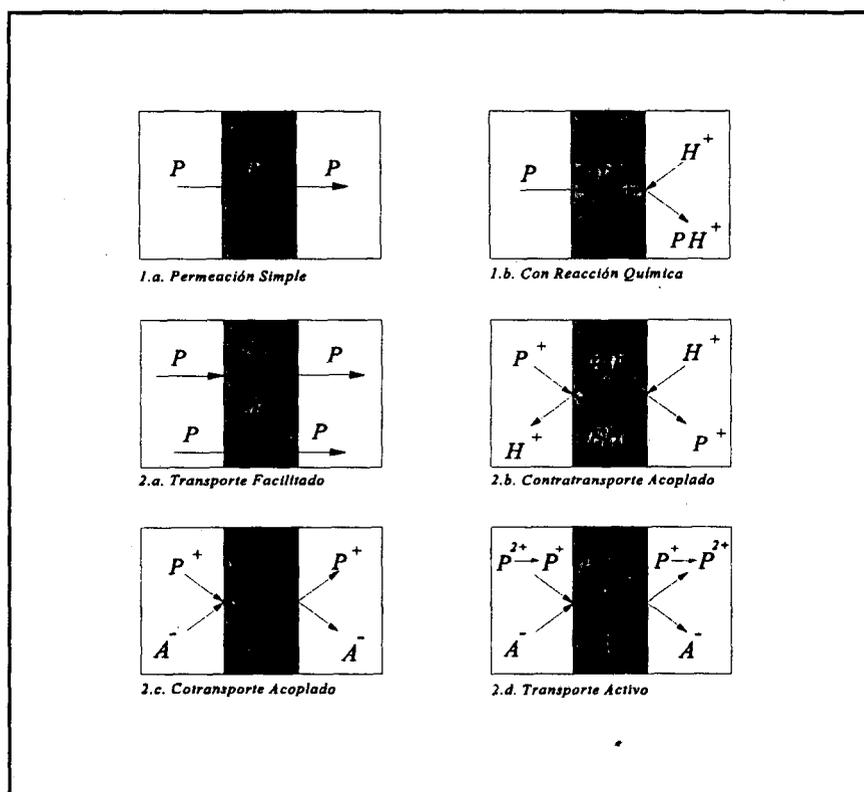


Figura I.1 Mecanismos de Transporte en Membranas Líquidas

Si comparamos con otras técnicas de separación, la utilización de las membranas líquidas presenta una serie de ventajas que podemos sintetizar como sigue:

- La correcta elección de las condiciones físico-químicas del sistema nos permite conseguir *altas selectividades* en la separación de especies.
- Utilizando el transporte asistido, las especies químicas pueden ser *transportadas en contra de su gradiente de concentración*.
- Debido a la mejor difusión de las especies, se consigue *mayor flujo de materia* que en la membranas sólidas.

^[125] Zhu, C.Y. and Izatt, R.M., *J. Membrane Sci.*, **50**, 319 (1990)

- *Bajo coste*, tanto por los materiales y operación, como por el bajo consumo energético que suponen.
- A diferencia de la extracción con disolvente tradicional, pueden alcanzarse *altos factores de separación* en un solo paso.
- La posibilidad de variar la relación de volúmenes entre las disoluciones acuosas cargada y receptora, nos permite alcanzar *altos factores de concentración* para las especies recuperadas durante la separación.
- Utilizando la configuración de membrana líquida soportada (que se mostrará a continuación), debido a la pequeña cantidad de agente transportador necesaria, pueden utilizarse algunos *extractantes muy caros o de muy compleja síntesis*, lo que aumenta notablemente la selectividad de la separación.

De entre los posibles inconvenientes que pueden presentar las membranas líquidas, el más importante es sin duda el de su estabilidad. Este problema se presenta de forma distinta según la configuración de membrana líquida que utilicemos. Así, más adelante se tratará esta cuestión para cada una de estas configuraciones.

TIPOS DE MEMBRANAS LÍQUIDAS

Las membranas líquidas pueden utilizarse en distintas configuraciones. En general, suele ser aceptada una primera clasificación en tres grandes grupos: las *membranas líquidas de volumen* (MLV), las *membranas líquidas de emulsión* (MLE) o *membranas líquidas tensioactivas* (MLT) y las *membranas líquidas soportadas* (MLS). Cada uno de estos tipos tiene una aplicación distinta, así, las membranas de volumen y algunas soportadas tienen su principal utilidad en el estudio y diseño de sistemas de transporte específicos en el laboratorio, mientras que otros tipos de membranas soportadas y sobre todo las de emulsión son más fácilmente utilizables en la industria.

MEMBRANAS LÍQUIDAS DE VOLUMEN

Debido a la facilidad de su manejo han sido las más utilizadas hasta el momento y por tanto las que han alcanzado mayor difusión. Básicamente consisten en un volumen de fase

orgánica (conteniendo al extractante) que separa a las dos fases acuosas del sistema, y que es el que desempeña la función de membrana líquida.

Son de gran utilidad a escala de laboratorio, y sobre todo para realizar una primera verificación, en membrana líquida, del funcionamiento del sistema químico elegido mediante los estudios previos por extracción líquido-líquido.

En la Figura I.2 se muestra un esquema de este tipo de membrana líquida de volumen, para el caso en que la disolución orgánica es de menor densidad que la acuosa.

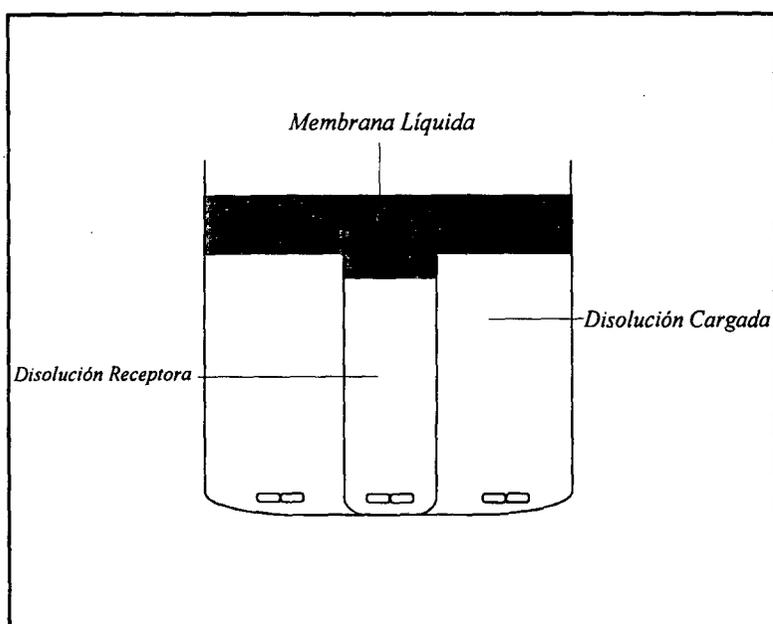


Figura I.2. Esquema de Membrana Líquida de Volumen

MEMBRANAS LÍQUIDAS DE EMULSIÓN

Como ya se ha mencionado anteriormente, también se denominan membranas líquidas tensoactivas. La preparación de estas membranas se inicia con la formación de una emulsión entre la membrana líquida y la fase acuosa receptora, que posteriormente es dispersada en la fase acuosa cargada, de manera que el volumen de esta última sea mucho mayor que el de la disolución receptora. Esta relación hace que el factor de concentración obtenido sea alto. Al mismo tiempo, en este tipo de membranas líquidas se obtiene una mayor velocidad de transporte, debido a la mayor superficie de contacto que proporciona el sistema emulsionado. En la Figura I.3 se representa un ejemplo de este tipo de membranas.

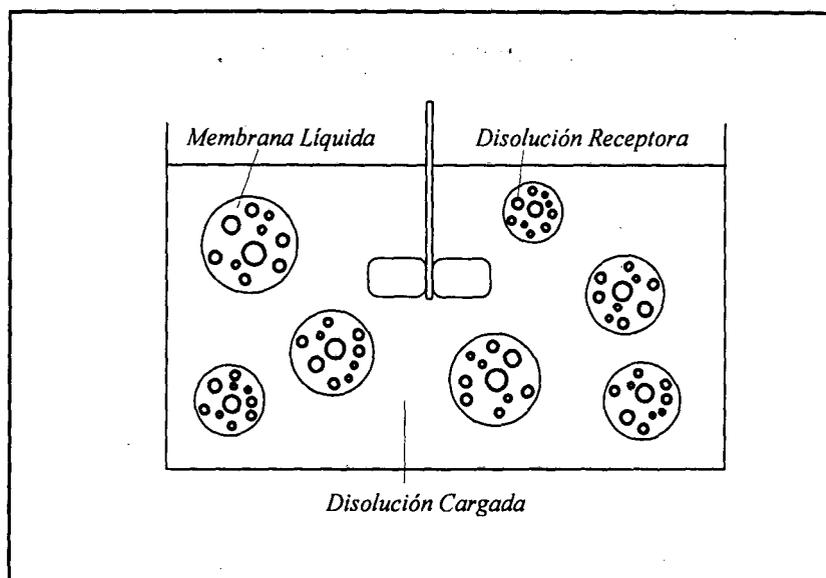


Figura I.3. Esquema de Membrana Líquida de Emulsión

En la utilización de las MLE, y tras la extracción, se hace necesaria una ruptura de la emulsión existente en las dos fases inmiscibles, con objeto de recuperar el producto contenido en la fase acuosa receptora, que ya se encontrará cargada con la especie de interés. Esto puede hacerse por calentamiento, centrifugación o por aplicación de campos eléctricos.^[126]

El mayor problema que presentan estas membranas es la estabilidad de la emulsión, la cual debe resistir la agitación necesaria durante la extracción, pero debe permitir su posterior ruptura para recuperar la fase acuosa interna. Por tanto deben controlarse muy cuidadosamente todos los factores que puedan afectar a la ruptura de la emulsión, lo cual conduciría a la mezcla de ambas fases acuosas y la consiguiente inutilización del sistema.

MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

Una tercera configuración consiste en la utilización de un sólido microporoso con características lipofílicas como soporte del líquido orgánico que actúe como membrana.

Este tipo de membranas líquidas permite una notable diversidad de formatos, que pueden diferir notablemente entre ellos, pudiéndose aplicar, según los casos en el laboratorio o a gran escala. Dentro de las diversas configuraciones que pueden utilizarse en MLS, a continuación describiremos los más importantes:

^[126] Hsu, E.C., Li, N.N., and Hucal, T., U.S. Patent 4, 419, 200 (1983)

1. MLS de Geometría Plana o Laminar

En la Figura I.4 se muestran esquemáticamente los distintos componentes que forman un sistema de membrana líquida soportada con formato laminar.

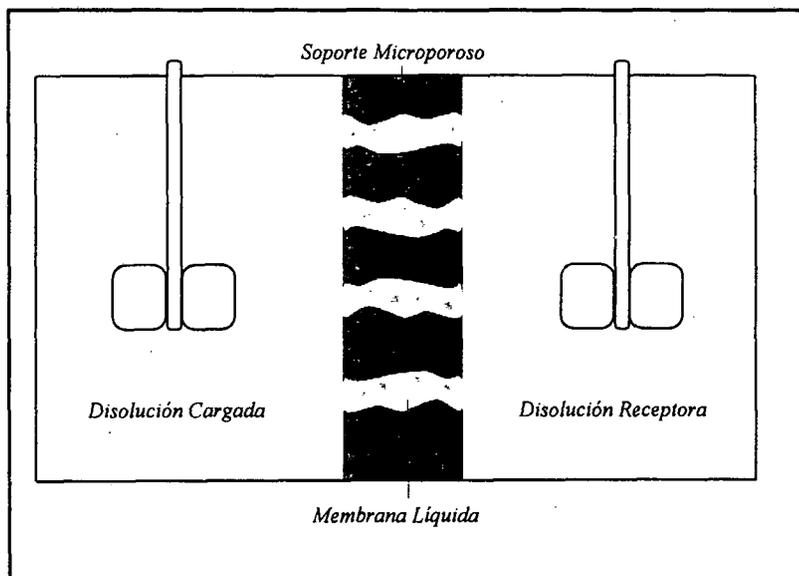


Figura I.4 Esquema de Membrana Líquida Soportada Laminar

Están formadas por una lámina de material polimérico microporoso, que posee características hidrofóbicas. Dicha lámina, tras ser impregnada con la disolución orgánica es colocada entre la disolución acuosa cargada y la receptora. Su utilidad se encuentra sobre todo a escala de laboratorio, debido a la sencillez de manejo que presentan. Su utilización a mayor escala no es adecuada, dada la baja relación entre la superficie de membrana y el volumen de disolución a tratar.

2. Capilares de Fibra Hueca

Son tubos cilíndricos cuyas paredes están formadas por material polimérico microporoso y que, igual que las membranas laminar, descritas anteriormente, pueden ser impregnadas con la disolución orgánica que actúe de membrana líquida. En su disposición más habitual (ver Figura I.5), la disolución receptora circula por el exterior de los capilares, mientras que la cargada lo hace por el interior. Según esto, puede observarse que el transporte de materia se realiza en la dirección perpendicular al flujo de ambas disoluciones acuosas.

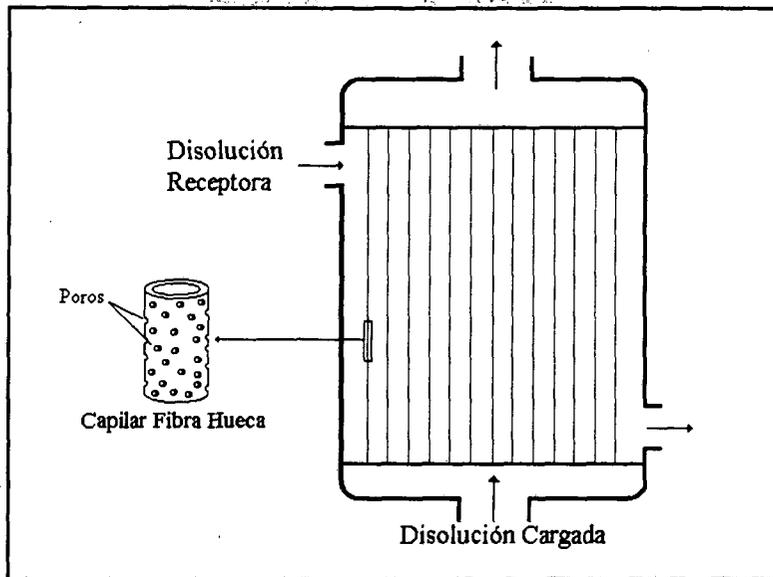


Figura 1.5. Esquema de Membrana Líquida Soportada en Capilares de Fibra Hueca

La principal ventaja que presentan respecto a las membranas laminares viene derivada de la mayor relación existente entre la superficie de la membrana y el volumen de la disolución a tratar. Esto permite realizar procesos en continuo a mayor escala. Sin embargo, tampoco con esta configuración se evita el problema de la inestabilidad, lo cual es un serio inconveniente de cara a su aplicación industrial. Este problema es parcialmente disminuido en el siguiente tipo de MLS.

3. Sistemas de Dos Haces de Capilares de Fibra Hueca

Estos sistemas, desarrollados en los últimos años, están formados por tubos del mismo tipo que los anteriores, dispuestos en este caso en dos haces diferenciados. Por el interior de los tubos de cada uno de ellos circula una de las dos disoluciones acuosas (cargada y receptora), mientras que la fase orgánica se sitúa en el exterior de ambos haces. Por tanto, puede observarse como, en este caso, los capilares de fibra hueca no son utilizados como soporte, sino como separadores de las distintas fases que forman el sistema. Debido a esto, y mayor volumen de disolución orgánica que se utiliza (respecto a otras MLS), algunos autores las consideran dentro de las membranas líquidas de volumen.

Debido a su diseño, no cabe hablar de la pérdida de la disolución orgánica del interior de los poros, lo que les proporciona una mayor estabilidad y, por tanto, mayor tiempo de vida.

Otra de sus ventajas deriva del hecho de que tanto las disoluciones acuosas como la orgánica son fácilmente accesibles, por lo que pueden ser renovadas o modificadas durante los procesos de separación. Por otro lado, como principal inconveniente presentan el hecho de que el transporte es más lento debido al mayor volumen de fase orgánica presente y a través del cual deben difundir las especies formadas. En la Figura I.6 se muestra esquemáticamente el diseño de estas membranas líquidas.

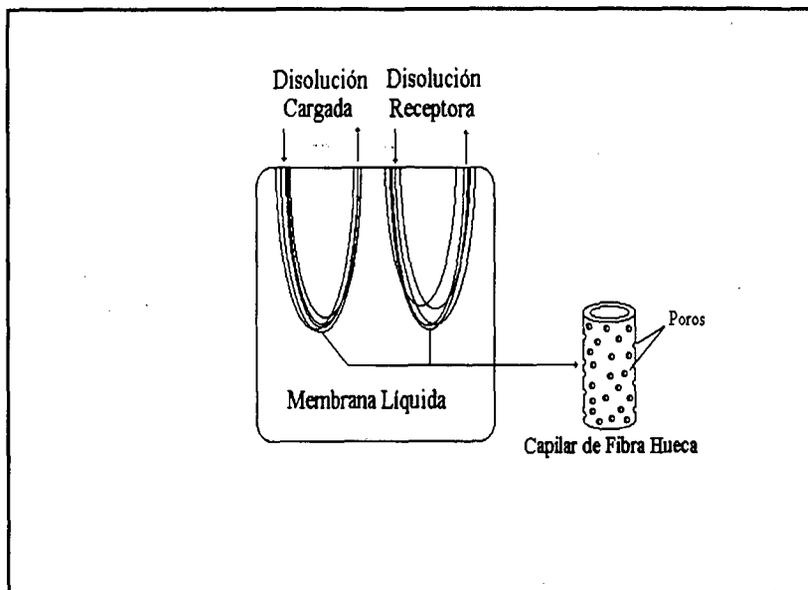


Figura I.5. Esquema de Membrana Líquida con dos haces de Capilares de Fibra Hueca

Este tipo de membranas líquidas son las que mayor atención están recibiendo en la actualidad, debido a que reúnen en un sólo sistema las ventajas de las membranas soportadas y de las de volumen, eliminando gran número de sus inconvenientes. Entre las múltiples opciones que ofrecen, está la posibilidad de, además de los capilares hidrofóbicos habituales,^[127] utilizar interesantes combinaciones de estos capilares hidrofóbicos con tubos hidrofílicos, aumentando notablemente las posibles prestaciones.^[128]

^[127] Lamb, J.D., Bruening, R.L., Linsley, D.A., Smith, Ch. and Izatt, R.M., *Sep. Sci. Technol.*, **25**(13-15), 1407 (1990)

^[128] Schlosser, Š., Rothová, I. and Friánová, H., *J. Membrane Sci.*, **80**, 99 (1993)

El uso de las MLS para la separación y recuperación de iones lantánidos trivalentes con éxito ha sido descrito en numerosos trabajos. De entre los extractantes que han sido utilizados podemos citar el D2EHPA,^[129] el ácido diisodecilsulfónico (DIDPA),^[130] distintas β -dicetonas,^[131] etc.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

Cuando se trabaja en el campo de la separación con membranas es habitual observar como, una misma cuestión es enfocada de diversas maneras. Aunque recoger todos los puntos de vista de los distintos autores puede resultar poco menos que imposible, podemos distinguir entre cuatro maneras distintas de abordar el estudio de las membranas:^[132]

- *Enfoque Empírico*: es un planteamiento que, ante todo, es pragmático. El objetivo es estudiar y optimizar todos los parámetros que conduzcan a una mayor estabilidad y mejor funcionamiento de los sistemas de membrana.
- *Enfoque Fenomenológico*: consiste en el estudio de los fenómenos de transporte que ocurren en las membranas. Para ello, los autores se basan en modelos matemáticos para cuantificar el transporte de materia a través de las membranas.
- *Enfoque de Dinámica de Fluidos*: los autores que eligen este enfoque, no estudian las membranas en sí, sino los procesos que ocurren en las interfases que forma dicha membrana con su medio ambiente. Mediante estos estudios ha podido observarse como, por ejemplo, hay ocasiones en las que el paso a través de la membrana no es el paso que limita la velocidad del proceso de separación.
- *Enfoque Estructural*: en este caso, los estudios se dirigen hacia el conocimiento de la morfología de la membrana. Así, se estudian propiedades estéricas y químicas de los poros de las membranas dentro de los cuales se producen los procesos que condicionan el transporte.

^[129] Novikov, A.P. and Myasoedov, B.F., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **5**(1), 117 (1987)

^[130] Nakamura, S, and Akiba, K., *Sep. Sci. and Tech.*, **24**(9&10), 673 (1989)

^[131] Sugiura, M. and Kikkawa, M., *Sep. Sci. and Tech.*, **24**(9&10), 685 (1989)

^[132] Kesting, R.E., *"Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective"*. 2nd. Edition, John Wiley & Sons Inc., New York (1985)

Una vez introducidos estos conceptos, se hace necesario aclarar que en no pocas ocasiones estos enfoques se entremezclan y confunden entre ellos. En última instancia, el objetivo perseguido por todos los que trabajamos con membranas es conseguir, sencillamente, su óptimo funcionamiento. Para ello, se hace necesario conocer a fondo todos los factores que, de una u otra forma, afectan a los procesos que ocurren en los sistemas de membrana, es decir realizar su *caracterización*.

Centrándonos en el caso de las membranas líquidas soportadas, actualmente hay dos objetivos fundamentales que absorben la mayoría de los estudios de caracterización: por un lado, conocer y modelar los procesos de transporte de especies químicas que ocurren en ellas y por otro, solventar el problema de su inestabilidad.

En este trabajo abordaremos el estudio de cada uno de estos dos puntos. En primer lugar, en el Capítulo IV veremos los trabajos de especiación de tierras raras que se han realizado. El conocer la estructura de los complejos formados en la membrana líquida resultará de gran utilidad para explicar el comportamiento de nuestro sistema.

Posteriormente, nos centraremos en el estudio de la estabilidad de las membranas líquidas soportadas. Como ya se ha mencionado en numerosas ocasiones, el empleo de las membranas líquidas soportadas presenta como principal problema el de su inestabilidad. Esta inestabilidad es debida, en buena parte, a las pérdidas de disolvente y de extractante que se producen durante el proceso de transporte. Dichas pérdidas se producen por la evaporación o disolución del disolvente y/o del extractante en agua, o a la existencia de una excesiva presión sobre los poros, que puede hacer que los componentes de la membrana líquida sean expulsados del interior de los poros.

Si consideramos que este es el principal inconveniente con el que se encuentran las membranas líquidas soportadas de cara a su aplicación a gran escala, resulta fácil entender el interés despertado en diversos los grupos de investigación, los cuales trabajan para solventar este problema. Uno de los más activos es el de la Universidad de Twente (Países Bajos), que estudian la impregnación de los soportes poliméricos con geles en lugar de con disoluciones orgánicas.^[133] Con esto se consigue una mayor estabilidad, pero el transporte resulta más lento, debido a la dificultad que encuentran las especies para difundir a través del gel.

^[133] Neplenbroek, A.M., Bargeman, D. and Smolders, C.A., *J. Membrane Sci.*, 67, 149 (1992)

Por otro lado, también nos centraremos en el estudio del segundo de los enfoques, y presentaremos como novedad la caracterización de la membrana líquida soportada considerando al mismo tiempo la evolución tanto de la fase líquida orgánica como de los poros del soporte durante los experimentos de permeación. La mayoría de los trabajos realizados sobre el tema, se centran en el estudio aislado del soporte mediante distintas técnicas basadas principalmente en la microscopía electrónica.^[134,135] En nuestro caso, al contrario de lo habitual, el estudio lo realizaremos *in situ*, utilizando para ello una técnica electroquímica no destructiva como es la *Espectroscopía de Impedancia*.^[136] Este punto será ampliamente tratado en el Capítulo V de esta memoria.

^[134] Kim, K.J., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Suzuki, T. and Dickson, M.R., *J. Membrane Sci.*, **54**, 37 (1990)

^[135] Fritzsche, A.K., Arevalo, A.R., Moore, M.D., Ellings, V.B., Kjoller, K. and Wu, C.M., *J. Membrane Sci.*, **68**, 65 (1992)

^[136] Macdonald, J.R., *"Impedance Spectroscopy"*, John Wiley & Sons Inc. (1987)

OBJETIVOS

Dentro de los distintos temas descritos anteriormente y teniendo en cuenta algunas de las deficiencias de conocimientos de sistemas selectivos de transporte, de métodos analíticos para la determinación de elementos lantánidos y de técnicas de caracterización no invasivas de membranas, señalaremos los objetivos que pretendemos alcanzar mediante los estudios que se presentan. Para ello los desglosaremos en los distintos temas estudiados, que se desarrollan en los capítulos de esta memoria:

Determinación de Tierras Raras

- Desarrollo y optimización de métodos espectrofotométricos para la determinación individual de tierras raras a niveles traza y su aplicación al análisis en continuo mediante la utilización de la técnica de Análisis por Inyección en Flujo.
- Aplicación de métodos de calibración multivariada para corregir interferencias espectrales o químicas que aparecen en la determinación de tierras raras mediante la técnica de espectroscopía emisión atómica en plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES).

Separación de Tierras Raras

- Optimización de un sistema de extracción líquido-líquido para tierras raras utilizando para ello extractantes adecuados y su aplicación al desarrollo de un sistema de membrana líquida selectivo a la permeación de tierras raras.
- Estudio sistemático de las variables que determinan el comportamiento del sistema para la configuración de membrana líquida soportada laminar.
- Aplicación de dicho sistema a la separación individual de los distintos elementos lantánidos.

Caracterización de Membranas Líquidas Soportadas

- Caracterización de las especies formadas por los lantánidos en la membrana líquida mediante valoraciones potenciométricas en dos fases.
- Diseño y desarrollo de un sistema experimental que permita la aplicación de la Espectroscopía de Impedancia en la caracterización de la evolución de una membrana líquida soportada (MLS) de configuración laminar, utilizando la variación de las propiedades dieléctricas de las MLSs durante los experimentos de permeación, en diversas condiciones.
- Correlación del comportamiento dieléctrico de la membrana líquida soportada con su estabilidad y con los procesos de transporte de tierras raras que ocurren a través de ella.

CAPÍTULO II

DETERMINACIÓN DE TIERRAS RARAS

INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en el capítulo anterior, en los últimos años se ha experimentado un interés creciente por el estudio de las tierras raras. Dicho interés radica, principalmente en dos factores: por un lado el interés industrial debido a sus muchas aplicaciones de alto valor tecnológico y comercial, y por otro, el hecho de que aparecen como producto en las reacciones de fisión nuclear, con las consecuencias de impacto en el medio ambiente que esto conlleva. Lógicamente, el desarrollo de estas aplicaciones y los estudios correspondientes, ha generado, entre otras, la necesidad de contar con métodos cada vez más rápidos, selectivos y sensibles de determinación de los elementos lantánidos.

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.

Los reactivos más empleados en estas determinaciones son, como se vio anteriormente los azo derivados del ácido cromotrópico y los reactivos tipo trifenilmetano.^[1] Son reactivos típicamente poco selectivos, que en muchos casos son utilizados junto a un agente tensoactivo para conseguir aumentos de sensibilidad. Además del Arsenazo III, uno de los que

^[1] Vácha, P. and Vrbský, J., *Sbornik Vys. Shk. Khim. Tekhnol.*, H23, 35 (1989)

proporcionan mejores resultados es el Naranja de Xilenol. En la primera parte de este capítulo se expondrán los estudios realizados para conseguir un método de determinación de tierras raras que utiliza un sistema ternario formado por el Naranja de Xilenol, un agente tensoactivo y el metal lantánido a determinar. Dicho sistema, tras su optimización, podrá ser empleado en multitud de aplicaciones. En este segundo capítulo se mostrará además como, mediante la técnica del Análisis por Inyección en Flujo (FIA), este sistema de determinación puede ser utilizado para el seguimiento en continuo de diversos procesos.

La reacción del Naranja de Xilenol con un agente tensoactivo fue descrita por vez primera para el caso de lantano y bromuro de cetilpiridinio.^[2] En este trabajo se estudió la influencia de la acidez de la muestra en un rango de pH entre 7 y 11. El óptimo fue encontrado a pH 7,5 con un valor de absortividad molar de $92.000 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ a 625 nm. Este valor fue mejorado por Otomo y Wakmatsu^[3] hasta los $100.000 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ para un pH entre 8 y 9 y una longitud de onda de 600-610 nm. Aunque con menor frecuencia, también se ha realizado algún trabajo en medio ácido, pero con resultados sensiblemente peores. Así, a pH 4, se obtienen valores de absortividad molar del orden de $45.000 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ cuando la absorbancia de los complejos formados fue registrada a una longitud de onda de 610 nm.^[4]

De entre todos los trabajos realizados, el que proporciona una mayor sensibilidad para la determinación de tierras raras es el llevado a cabo en 1988 por Svistunova y Amelin,^[5] en el cual se alcanzan valores de hasta $120.000 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ para los complejos ternarios formados por las tierras raras con el naranja de xilenol y el cloruro de cetilpiridinio a pH 5, y medidos a 610-615 nm.

De todo lo anteriormente expuesto, se desprende la dispersión existente entre los trabajos realizados hasta la fecha, de ahí la necesidad de hacer un estudio cuidadoso y sistemático de la respuesta espectrofotométrica de los complejos formados por los elementos lantánidos con el naranja de xilenol en presencia de un tercer componente, un agente tensoactivo, que potencie dicha respuesta. Este estudio constituye la parte inicial de la investigación que sobre determinación de tierras raras presentamos en este capítulo.

[2] Svoboda, V. and Chromý, V., *Talanta*, **13**, 237 (1966)

[3] Otomo, M. and Wakamatsu, Y., *Bunseki Kagaku*, **17**, 764 (1968). Chem. Abstr., **69**, 73698 (1968)

[4] Belousova, V.V., Chernova, R.K. and Sachova, L.K., *Zav. Lab.*, **44**, 390 (1978)

[5] Svistunova, G.P. and Amelin, V.G., *Zh. Anal. Khim.*, **43**, 1994 (1988)

Por otro lado, uno de los inconvenientes, quizás el mayor, del análisis espectrofotométrico de tierras raras expuesto, es la baja selectividad que presenta para los distintos elementos lantánidos. Cuando en una muestra de tierras raras se requiere cuantificar cada uno de los elementos presentes, se hace necesario el empleo de técnicas más complejas, como pueden ser las técnicas de espectroscopía atómica. En el capítulo anterior ya se mostraron las distintas aplicaciones que estas técnicas han tenido en la determinación de tierras raras. Como se vio, una de las técnicas que proporcionan mejores resultados es la Espectroscopía de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP-AES), que permite alcanzar límites de detección muy bajos para gran número de elementos en general y para los lantánidos en particular.

El principal problema que puede aparecer al utilizar la determinación espectroscópica de lantánidos por ICP-AES son las interferencias producidas por las líneas de emisión de los restantes elementos lantánidos presentes en la muestra. En la segunda parte de este capítulo se mostrará como, utilizando técnicas de calibración multivariada con determinados algoritmos matemáticos, tales como el de los Mínimos Cuadrados Parciales (PLS), pueden mejorarse notablemente los resultados mediante la eliminación de dichas interferencias.

A modo de resumen, podemos concluir que los trabajos realizados sobre determinación de tierras raras pueden ser englobados en dos apartados:

- Elección y optimización de un sistema para la determinación espectrofotométrica de tierras raras consistente en la formación de un complejo ternario del catión en estudio, con el naranja de xilenol y un tercer componente que será un agente tensoactivo. Este estudio será complementado con su aplicación al análisis en continuo, utilizando para ello la técnica del *Análisis por Inyección en Flujo* (FIA).
- En segundo lugar se ha estudiado el principal problema que aparece en la determinación de lantánidos cuando se utiliza el análisis por emisión atómica en plasma, esto es, las interferencias producidas por otros elementos lantánidos presentes en la muestra. Se mostrará como los resultados pueden ser mejorados mediante la utilización de algoritmos matemáticos como el de los *Mínimos Cuadrados Parciales* (PLS).

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS

- Tierras Raras:

Nitratos de Y(III)^a, La(III)^b, Ce(III)^c, Nd(III)^a, Eu(III)^a: Sólidos, PA

Nitratos de Pr(III)^a, Sm(III)^a, Yb(III)^a: Sólidos, P

Óxidos de Gd(III)^a, Tb(III)^a, Dy(III)^a, Ho(III)^a, Er(III)^a, Tm(III)^a, Lu(III)^a: Sólido, PA

^aFluka AG (Suiza).

^bMerck (Alemania).

^cCarlo Erba (Italia).

- Naranja de Xilenol, sal tetrasódica (C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S): Sólido, PA, Fluka AG (Suiza).
- Bromuro de cetilpiridinio, monohidratado (C₂₁H₃₈NBr·H₂O): Sólido, P, Lachema (República Checa).
- Septonex (C₂₁H₄₄O₂NBr): Sólido, Pureza Farmacéutica. Slovafarma (Eslovaquia).
- Hiamina 1622 (C₂₇H₄₂ClNO₂): Sólido, PA, Schuchardt (Alemania).
- Nitrato Sódico (NaNO₃): Sólido PA, Merck (Alemania).
- Hidróxido Sódico (NaOH): Sólido, 97% PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo(II) (PbCl₂): Sólido PA, Panreac (España).
- Ácido Etilendiaminotetracético, sal disódica (AEDT): Sólido PA, Panreac (España).
- Ácido Acético (CH₃COOH): 96% PA, Panreac (España).
- Ácido Nítrico (HNO₃): 60% PA, Panreac (España).
- Ácido Clorhídrico (HCl): 37,5% PA, Panreac (España).
- Amoníaco (NH₃·H₂O): 30% PA, Panreac (España).
- Alcohol Etilico (CH₃CH₂OH): 96% PA, Panreac (España).
- Keroseno, Aldrich (Estados Unidos).

DISOLUCIONES

- Las disoluciones stock de los elementos lantánidos fueron preparadas a una concentración de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, mediante la disolución de las cantidades necesarias de los productos arriba indicados, en ácido nítrico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Estas disoluciones fueron estandarizadas mediante valoración complexométrica usando naranja de xilenol como indicador, y en medio tampón de acético/acetato.^[6] En las valoraciones de los distintos elementos, la acidez óptima para cada uno de ellos fue determinada experimentalmente, encontrándose todas ellas en el rango de pH 4,2-5,7.
- Disolución stock de naranja de xilenol $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y acidificada con gotas de ácido nítrico $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución stock de Septonex $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución stock de Bromuro de Cetilpiridinio (CPB) $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y 20% v/v en etanol.
- Disolución stock de Hiamina 1622 $3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución de AEDT $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, estandarizada frente a patrón de cloruro de plomo(II) (previamente recristalizado) y naranja de xilenol como indicador^[7].
- Disoluciones reguladoras de acético/acetato, preparadas con ácido acético y posterior adición de hidróxido amónico hasta el pH deseado. El hidróxido amónico fue previamente purificado mediante obtención del amoníaco y su posterior disolución en agua bidestilada.
- Disolución del reactivo para la determinación en el sistema FIA preparada como sigue: en primer lugar se prepara la disolución tampón como ya se ha indicado, a una concentración de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y pH 4,5 o 5,5 según los casos. Se le adiciona posteriormente la cantidad de naranja de xilenol necesaria para alcanzar la concentración de $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Por último se adiciona el CPB (concentración final de $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) previamente disuelto en etanol (contenido final 4% v/v).
- Disoluciones de mezclas de tierras raras preparadas mediante combinación y dilución de las correspondientes disoluciones stock de los elementos individuales.

^[6] Schwarzenbach, G. and Flaschka, H., "Complexometric Titrations", 2nd Edition, p. 194, Methuen, London (1969)

^[7] Pribil, R., "Komplexometrie", STNL, Praha (1972)

APARATOS

- Espectrofotómetro UV-VIS Model 558, Perkin Elmer (Alemania).
- Espectrofotómetro VIS Scharlau Science (Gran Bretaña).
- Espectrofotómetro VIS Novaspec II, Pharmacia (Suecia).
- Registrador Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba Peristáltica M312, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon para bomba peristáltica de d.i.=1,14 y 1,42 mm, Elkay (Estados Unidos).
- Válvula de Inyección modelo 1106, Omnifit (Gran Bretaña).
- pH-metro modelo 506, Crison (España).
- Electrodo combinado Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza).
- Cubeta FIA DE 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Agitador rotatorio, Cenco (España).
- Capilares de teflón de d.i.= 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Agitador magnético, Selecta (España).
- Espectrómetro de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP-AES) modelo 3410 con miniantorcha, Applied Research Laboratories (Estados Unidos).
- Nebulizador de Ultrasonidos, Applied Research Laboratories (Estados Unidos).

TÉCNICAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS UTILIZADOS

ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO

La técnica del Análisis por Inyección en Flujo (FIA) se basa en la inyección de una muestra líquida sobre una corriente también líquida y que actúa como transportador de dicha muestra hasta un detector que mide continuamente algún parámetro físico del fluido en el que se ha inyectado la muestra, como pueden ser la absorbancia, el potencial eléctrico, etc.

El sistema FIA más sencillo que puede usarse es el mostrado en la Figura II.1. Está constituido por una *bomba* que impulsa, con velocidad constante, la corriente transportadora por el interior de un tubo capilar en el cual se inserta un *dispositivo de inyección* que introduce un volumen conocido y bien definido de muestra en dicho canal transportador. La muestra inyectada atraviesa un *tubo de reacción* en el que suele producirse una reacción

química con los componentes de la corriente transportadora, formándose las especies que producen una respuesta al pasar por el *detector*.

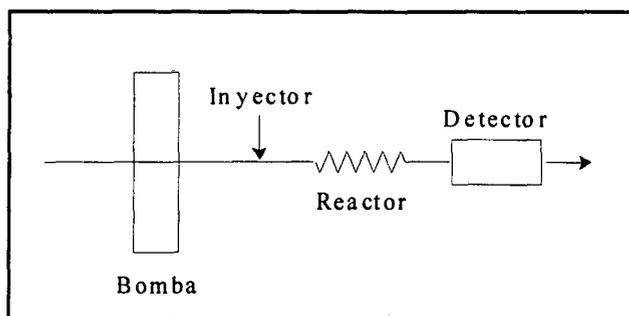


Figura II.1 Esquema de un montaje FIA sencillo

Normalmente, los resultados suelen registrarse en forma de picos, cuya altura o área está directamente relacionada con la concentración del analito. El tiempo que transcurre desde la inyección de la muestra hasta la aparición del pico es el tiempo de residencia, durante el cual se produce la mezcla y reacción química entre el analito y el reactivo transportador. Además, durante este tiempo también se produce un fenómeno de dispersión de la zona o bolo de muestra debido a la dilución que sufre al entrar en contacto con la corriente transportadora. Para optimizar la medición, esta dispersión debe ser minimizada en lo posible. Típicamente suele expresarse este fenómeno mediante la medición de la *Dispersión*, D , la cual se define^[8] como la *relación entre las concentraciones antes y después de producirse el proceso de dispersión en el fluido en el que se encuentra la muestra*. Si tenemos en cuenta que la concentración es directamente proporcional a la altura de pico, podemos dar la ecuación:

$$D = \frac{h_o}{h} \quad (1)$$

donde h es la altura del pico obtenido con el sistema FIA y h_o la altura del pico obtenido con la misma muestra pero con dispersión nula.

Si tuviésemos que elegir una de entre las ventajas que presenta la técnica FIA, mencionaríamos sin duda la facilidad y gran versatilidad que presenta. Con muy poca

[8] Růžička, J. and Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 99, 37 (1978)

dificultad pueden conseguirse gran número de aplicaciones en las cuales, la única limitación sea quizás la imaginación del operario.

ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCIDO

En el presente trabajo se ha utilizado un espectrómetro de ICP de plasma de Argón, cuyo esquema básico se muestra en la Figura II.2.

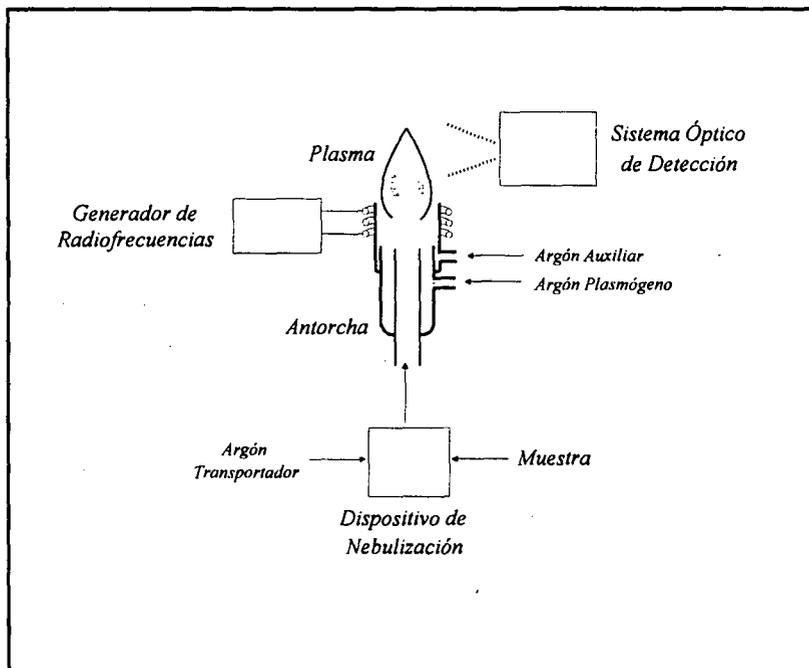


Figura II.2 Esquema de un Espectrómetro ICP-AES

El plasma se inicia con una chispa eléctrica, y posteriormente es mantenido por la radiación electromagnética inducida por la bobina que rodea a la antorcha. Dicha antorcha está formada por tres tubos de cuarzo concéntricos, por el interior de los cuales circulan 3 corrientes paralelas de argón, cada una de las cuales tiene una función distinta. De dentro a fuera, estas tres corrientes son:

- *Corriente Transportadora*: arrastra el aerosol de la muestra, formado en la cámara de nebulización, desde ésta hasta el interior del plasma.
- *Corriente Plasmógena*: es la utilizada para generar y mantener el plasma.
- *Corriente Auxiliar*: sirve como refrigerante para el sistema de la antorcha. La refrigeración se hace necesaria, debido a las altas temperaturas que se alcanzan.

Una de las principales ventajas del ICP es, como ya se ha mencionado, la obtención de límites de detección muy bajos para gran número de elementos. Esto es debido a la alta intensidad que presentan muchas de las líneas de emisión de los elementos en cuestión. Esta ventaja lleva asociado el problema del aumento de las interferencias espectrales.

En general, las interferencias espectrales que aparecen en emisión con un ICP son de tres tipos:

- *Interferencias de fondo continuo*: una fuente importante de interferencias muy importante son las producidas por los elementos constituyentes del plasma en sí, a los que se unen los de la matriz de la muestra y su disolvente. Todos ellos producen una emisión de fondo que, con los modernos equipos hoy disponibles, es fácilmente corregible.

- *Interferencias de banda*: están provocadas por la desactivación de moléculas y radicales que se encuentran en estado excitado en el plasma. La energía emitida en forma de bandas, producen un aumento del fondo espectral, pudiendo solaparse con la línea analítica. Algunos ejemplos típicos son las bandas del OH, sobre 306 nm, N_2^+ , a unos 391 nm, NH, en torno a 336 nm, etc.

- *Interferencias de líneas*: se deben al solapamiento total o parcial de la línea de emisión en estudio con otra línea cercana originada por un posible elemento interferente. Una sencilla solución a este problema es realizar la elección de otra línea de emisión para el analito, lo cual, suele ser generalmente posible. La gran similitud de los elementos lantánidos entre sí y el hecho de que siempre aparezcan asociados hacen que tomen notable importancia las interferencias de líneas producidas por el resto de elementos de la serie presentes. Cuando no es posible la elección de una línea libre de interferencias, éstas pueden ser minimizadas utilizando técnicas de calibración multivariadas, como la de los *Mínimos Cuadrados Parciales*, que se explicará más adelante.

A estas tres interferencias se les puede unir un cuarto tipo conocido como *luz errática*. Consiste en errores de medición debido a que el fotomultiplicador recibe, por imperfecciones del sistema óptico, radiación no procedente del analito sino de reflexiones internas del aparato. La presencia de elementos como el calcio o el magnesio, fácilmente excitables y que emiten gran cantidad de radiación, favorecen la aparición de este tipo de interferencias.

CALIBRACIÓN MULTIVARIADA: REGRESIÓN PARCIAL CON MÍNIMOS CUADRADOS

La *Regresión Parcial con Mínimos Cuadrados* o PLS (*Partial Least Squares*) es un método de calibración multivariada que permite asociar bloques de variables que pueden ser medidas en conjuntos de objetos o muestras. Utiliza por tanto, a diferencia de la Regresión Lineal con Mínimos Cuadrados, el cálculo matricial.

La variante PLS más utilizada en química puede representarse como:^[9]

$$Y = X B + F \quad (2)$$

donde, si tomamos como ejemplo la calibración de un sistema formado por p especies absorbentes a m longitudes de onda, y utilizando para ello n disoluciones patrón, Y representa a la matriz de absorbancias de las n muestras medidas a las m longitudes de onda, y tendrá por tanto dimensión ($n \times m$). X es la matriz de concentraciones de las n disoluciones patrón, cada una de las cuales contiene las p especies absorbentes, luego tendrá dimensión ($n \times p$). B es la matriz de los coeficientes obtenidos mediante la regresión por PLS, y su dimensión es ($p \times m$). Por último, los residuales del proceso son recogidos en la matriz F , de dimensión ($n \times m$).

En general, dentro de los métodos de calibración multivariada podemos distinguir tres etapas diferenciadas: calibración, validación y predicción.^[10] La más importante es, sin duda, la primera de ellas, en la cual, se busca un modelo que relacione los conjuntos de datos correspondientes a las matrices X e Y , obteniéndose la matriz de coeficientes B , la cual debe ser validada con muestras de concentración conocida. Para acabar, con esta matriz B y una nueva matriz Y obtenida a partir de muestras desconocidas, se calcularán las concentraciones de estas, reuniéndolas en una nueva matriz X .

El origen del algoritmo PLS se encuentra en los trabajos realizados por Herman Wold en distintas universidades suecas. En 1966 publica el algoritmo NIPALS,^[11,12] en el cual se basa el método de calibración por Regresión en Componentes Principales, y que realiza la

[9] Geladi, P., *J. Chemometrics*, 2, 231-46 (1988)

[10] Blanco, M., Coello, J., Maspocho, S., Ruiz, A., en Cela, R., Editor, "*Avances en Quimiometría Práctica*", p. 355, Universidade de Santiago de Compostela (1994)

[11] Wold, H., in David, F., Editor, "*Research Papers in Statistics*", p. 411, Wiley, New York (1966)

[12] Wold, H., in, Krishnaiah, P., Editor, "*Multivariate Analysis*", p. 391, Academic Press, New York (1966)

descomposición de la matriz formada por los valores de absorbancias, Y, en una suma de f factores ($f \leq m$) mediante el Análisis de Componentes Principales:

$$Y = T P + E = \sum_{i=1}^f t_i p_i + E \quad (3)$$

La matriz T, de dimensión ($n \times f$), se denomina matriz de "scores" de la matriz Y, mientras que P, de dimensión ($f \times m$) es la matriz de "loadings" de Y. E es la matriz de residuales de Y para f factores.

En este punto, se eligen los factores que son considerados significativos, tomando como criterio la varianza de los datos que describen. A continuación, se realiza una regresión por mínimos cuadrados entre las concentraciones, contenidas en la matriz X de la ecuación (2), y los componentes considerados significativos.

El desarrollo del algoritmo NIPALS desembocó en la aparición del PLS, siendo el mismo Herman Wold quien fecha su nacimiento a finales de 1977.^[13] El fundamento del algoritmo PLS es el mismo que el del NIPALS, con la variante de que ahora se realiza la descomposición simultánea de las matrices X e Y. Dichas descomposiciones no son independientes, sino que existe una relación entre los "scores" de las matrices X e Y.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TIERRAS RARAS

El procedimiento experimental seguido implicó, en primer lugar, la optimización de la reacción colorimétrica entre el Naranja de Xilenol y los elementos lantánidos en presencia de diversos agentes tensoactivos, y como segundo paso, la aplicación de dicha reacción, una vez optimizada, a la determinación en continuo de tierras raras mediante un sistema de inyección en flujo (FIA).

^[13] Wold, H., in Fornell, C., Editor, "A Second Generation of Multivariate Analysis", , p. 325, Preager, New York (1982)

En primer lugar se mezclaron disoluciones de Naranja de Xilenol, tensoactivo, tampón e ión metálico (en este orden), y se ajustó la acidez con ácido clorhídrico o con amoníaco, según los casos. Las disoluciones que contenían como agente tensoactivo el bromuro de cetilpiridinio (CPB) quedaron con 4% v/v en etanol, con objeto de adecuar el medio a la solubilidad del CPB.

Para realizar los estudios necesarios, se tomaron de entre el total de los elementos lantánidos, varios que pudieran representar los distintos comportamientos que pueden aparecer dentro de la serie según su situación en la misma. Con este fin fueron seleccionados: itrio, lantano, neodimio, disprosio e iterbio. Los parámetros estudiados fueron el efecto producido por los diferentes tensoactivos probados (bromuro de cetilpiridinio (CPB), Hiamina 1622 y Septonex), así como las concentraciones de Naranja de Xilenol, tensoactivo seleccionado y disolución tampón, además de su pH.

Por último, para completar el estudio del sistema químico elegido se determinaron las interferencias producidas por los metales pesados más comunes y por algunos aniones.

Una vez optimizadas las condiciones de la reacción colorimétrica, el siguiente paso fue la utilización de nuestro sistema de determinación para realizar mediciones en continuo, mediante la técnica de análisis por inyección en flujo (FIA). El primer montaje elegido fue el de mayor sencillez posible, utilizándose un canal para la muestra y otro sobre el cual se realizaba la inyección, y por el que circulaba nuestro reactivo FIA, con las distintas concentraciones ya optimizadas, esto es: Naranja de Xilenol: $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, CPB: $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y disolución tampón (AcH/Ac⁻): $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. El esquema para este ensamblaje FIA se muestra en la Figura II.3. Con él se llevó a cabo la optimización de parámetros físicos tales como el caudal y longitud de los tubos reactores a utilizar para obtener una señal máxima.

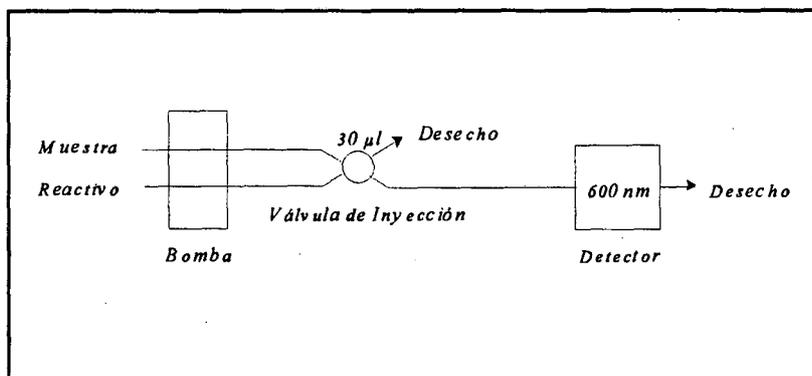


Figura II.3 Sistema FIA para determinación de tierras raras

Para la preparación del reactivo usado en la determinación en continuo, el CPB fue previamente disuelto en etanol (con la concentración final del 4% v/v), y fue añadido a la disolución que contenía el Naranja de Xilenol y el tampón de acético/acetato. Se realizaron mediciones a pH 4,5 y 5,5, utilizándose amoníaco purificado para ajustar la acidez a dichos valores.

Una vez realizada la optimización del sistema FIA, se procedió a la determinación de las curvas de calibrado para los distintos elementos lantánidos, las cuales fueron realizadas mediante la inyección sucesiva de seis disoluciones patrón para cada una de ellas. Estos patrones fueron preparados por dilución de las diferentes disoluciones stock anteriormente mencionadas.

Con algunas de estas rectas de calibrado, se cuantificó el contenido total en tierras raras de varias muestras que contenían mezclas de los elementos lantánidos en distintas proporciones.

Como se verá en el tercer capítulo, nuestro sistema de determinación en continuo ha sido aplicado para monitorizar el transporte de cationes lantánidos a través de una membrana líquida, lo cual requirió realizar algunas modificaciones. En primer lugar, y para poder inyectar muestras de mayor acidez, se procedió a la incorporación de un canal adicional, conteniendo tampón de acético/acetato a pH 4,5 (el mismo que el reactivo colorimétrico) y concentración $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, con lo que duplicamos la capacidad reguladora del sistema. En segundo lugar, la necesidad de recircular la muestra nos obliga a incorporar un cuarto canal sobre el que se realiza la inyección y que sólo actúa como transportador. Debido al diseño de las válvulas de inyección, cada vez que una porción de muestra es inyectada, una porción idéntica de la disolución que circula por el canal receptor pasa a la muestra. De este modo, si inyectamos sobre una corriente transportadora cuya composición sea la del blanco de la muestra, evitamos cualquier posible contaminación. Un esquema del sistema FIA utilizado en los estudios de transporte de tierras raras a través de membranas líquidas es mostrado en la Figura II.4.

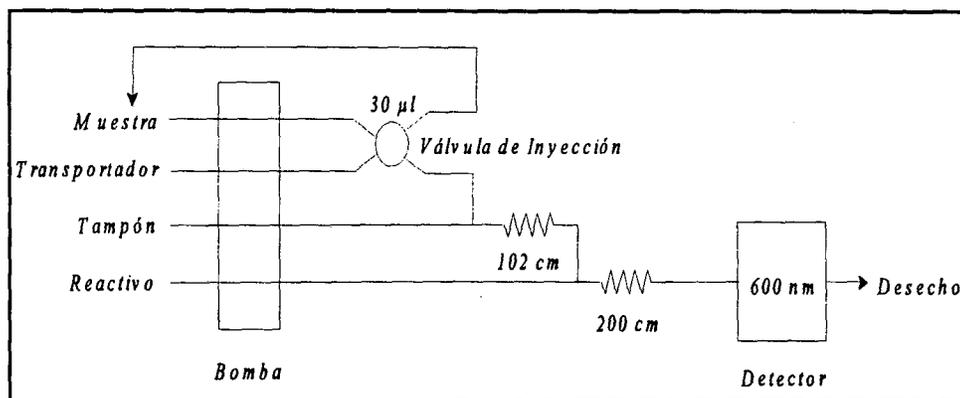


Figura II.4 Montaje FIA utilizado en el estudio del transporte de lantánidos en sistema de membrana líquida

Para conseguir que la mezcla fuese lo mejor posible, se regularon los caudales de las corrientes hasta igualarlas, y se usaron dos tubos reactores, después de cada una de las dos confluencias existentes. Dichos tubos reactores consistieron en enrollamientos de los capilares de teflón, con una longitud de 102 y 200 cm respectivamente.

A continuación se hizo un estudio de la variación de la altura del pico con el pH de la muestra inyectada, para confirmar la aplicabilidad del sistema FIA dentro de los rangos de pH necesarios en el estudio de membranas líquidas. Para ello fueron inyectadas muestras saturadas en keroseno, conteniendo la misma concentración de neodimio ($5,32 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), y con distintos valores de pH variables entre 1 y 5.

Cabe señalar que para las determinaciones de tierras raras en las experiencias con membranas líquidas, se construyeron las rectas de calibrado con disoluciones patrón que fueron previamente saturadas en keroseno.

DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE TIERRAS RARAS

Los trabajos realizados en este estudio consistieron en la preparación y validación de sistemas de calibración multivariada para tierras raras, utilizando como técnica de análisis la espectroscopía de emisión en plasma por acoplamiento inducido (ICP-AES) con nebulización mediante ultrasonidos. Este trabajo se ha realizado con el fin de facilitar la labor a los

usuarios de equipos de plasma, evitando así los procesos de eliminación de interferencias contenidos en las metódicas comerciales, que por lo general resultan largos y tediosos.

En todos los ensayos se ha seguido un mismo esquema de trabajo, que ha sido el siguiente:

1. Elección de los elementos a estudiar y de sus líneas de emisión prominentes.
2. Diseño y preparación de las disoluciones patrón que se usarán como matriz de calibración.
3. Obtención de la matriz de intensidades para las líneas de emisión correspondientes a las disoluciones de calibración.
4. Utilización del algoritmo PLS para obtener la matriz de coeficientes de regresión.
5. Validación de dicha matriz de coeficientes con muestras de concentración conocida.

Debido a su abundancia relativa en las muestras reales, se ha puesto especial énfasis en el estudio de los elementos lantánidos ligeros. Así, en primer lugar se ha estudiado el sistema formado por la mezcla de los elementos más abundantes, esto es: lantano, cerio, praseodimio y neodimio. Posteriormente, se aplicó el estudio a muestras que contenían cerio, europio, gadolinio y disprosio. Dentro de este sistema se comprobó el efecto producido por un elemento como el calcio, que produce un notable aumento de la señal de fondo cuando se trabaja con ICP-AES. A continuación se detalla el procedimiento seguido en cada uno de los tres casos:

Caso 1. Análisis de Muestras conteniendo La, Ce, Pr y Nd

Para cada uno de los elementos fueron elegidas cuatro longitudes de onda correspondientes a líneas de emisión prominentes, esto es, presentan la máxima relación entre las intensidades del analito y del blanco.^[14] En la Tabla II.1 se recogen las longitudes de onda elegidas para cada elemento.

^[14] Winge, R.K., Fassel, V.A., Peterson, V.J. and Floyd, M.A., *"Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy"*, Elsevier, Amsterdam (1985)

Tabla II.1 Líneas de emisión para La, Ce, Pr y Nd

Elemento	Línea (nm)	Elemento	Línea (nm)
La	379,478	Pr	390,844
	398,852		414,311
	408,672		417,939
	412,323		422,298
Ce	371,637	Nd	406,109
	417,930		415,608
	418,660		430,358
	422,260		455,157

Las disoluciones patrón utilizadas para la matriz de calibración han sido preparadas siguiendo un diseño experimental factorial reducido, con 2^{m-1} disoluciones, donde m es el número de elementos, es decir 4. Por tanto, necesitaremos 8 disoluciones que contendrán los cuatro lantánidos en ocho de las posibles combinaciones de dos niveles de concentración distintos. Si representamos estos dos niveles de concentración como - y + (menor y mayor respectivamente), estas ocho combinaciones son:

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

Sustituyendo los valores de concentración utilizados tendremos la composición de las disoluciones de calibrado, que se recogen en la Tabla II.2.

Tabla II.2 Disoluciones de calibrado para La, Ce, Pr y Nd

Nº	La ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Ce ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Pr ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Nd ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)
1	2,50	2,50	2,50	2,50
2	2,50	2,50	15,01	20,00
3	2,50	20,01	2,50	20,00
4	2,50	20,01	15,01	2,50
5	25,00	2,50	2,50	20,01
6	25,00	2,50	15,01	2,50
7	25,00	20,01	2,50	2,50
8	25,00	20,01	15,01	20,01

La matriz de intensidades obtenida tras la medición de estas ocho disoluciones con el equipo de ICP fue directamente utilizada para el cálculo de la matriz de los coeficientes de regresión. Para ello, se utilizó un programa, basado en el algoritmo PLS, y que fue especialmente desarrollado por el Profesor Josef Havel, de la Universidad Masaryk, Brno (República Checa). La matriz obtenida fue validada mediante la medición de 23 nuevas disoluciones conteniendo los cuatro elementos estudiados, en distintas concentraciones y proporciones, siempre dentro de los rangos de la matriz de calibrado.

Caso 2. Análisis de Muestras conteniendo Ce, Eu, Gd y Dy

Para este caso se ha seguido una sistemática muy similar a la ya expuesta para el caso 1, pero eligiendo esta vez cinco líneas para cada elemento en estudio, de entre las consideradas prominentes.^[14,15,16] En la Tabla II.3 se muestran las longitudes de onda utilizadas. Puede observarse como el cerio es estudiado de nuevo en este ejemplo, pero eligiendo cuatro nuevas líneas de emisión.

^[15] Boumans, P.W.J.M., in Elving, P.J., Winefordner, J.D., Editors, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Parts 1 and 2*, Vol. 90 of Chemical Analysis, John Wiley and Sons, New York (1987)

^[16] Montaser, A. and Golightly, D.W., Editors, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers Inc., New York (1987)

Tabla II.3 Líneas de emisión para Ce, Eu, Gd y Dy

Elemento	Línea (nm)	Elemento	Línea (nm)
Ce	393,109	Gd	335,048
	401,239		336,223
	413,380		342,247
	413,765		354,580
	418,660		376,839
Eu	272,778	Dy	353,170
	381,967		353,602
	393,048		364,540
	412,974		394,468
	420,505		396,839

Para preparar la matriz de calibrado se ha seguido un criterio similar al explicado anteriormente, sin embargo, para mejorar el ajuste de la regresión, además de las ocho disoluciones principales se han medido otras tres de distinta concentración, que en la Tabla II.4 se han numerado del 9 al 11.

Tabla II.4 Disoluciones de calibrado para Ce, Eu, Gd y Dy

Nº	Ce ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Eu ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Gd ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Dy ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)
1	2,50	0,10	1,00	1,00
2	2,50	2,50	5,00	1,00
3	2,50	0,10	5,00	5,00
4	2,50	2,50	1,00	5,00
5	15,00	0,10	5,00	1,00
6	15,00	2,50	1,00	1,00
7	15,00	0,10	1,00	5,00
8	15,00	2,50	5,00	5,00
9	6,00	1,50	2,49	2,50
10	9,00	1,30	3,70	2,00
11	3,00	0,80	1,20	1,20

En este caso, la matriz obtenida como producto de la regresión por mínimos cuadrados parciales fue validada con ocho disoluciones, de modo similar al caso anterior.

Caso 3. Análisis de Muestras conteniendo Ce, Eu, Gd, Dy y Ca

Por último, se repitió el estudio del caso 2, pero añadiendo a todas las disoluciones un elemento que, como el calcio, puede producir interferencias no sólo en las líneas de emisión de los elementos, sino que, por su alta intensidad de emisión, produce también un aumento en la emisión de fondo. Por todo esto, la determinación de tierras raras por ICP en presencia de calcio es complicada, y debe realizarse cuidadosamente.

Las líneas de emisión utilizadas para los elementos lantánidos son las ya indicadas en la Tabla II.3, mientras que el calcio fue analizado a una sola longitud de onda de 317,933 nm.

La matriz de calibrado fue preparada también de forma similar al caso 2, pero añadiendo calcio aleatoriamente, en dos niveles de concentración, quedando las disoluciones patrón como se indican en la Tabla II.5.

Tabla II.5 Disoluciones de calibrado para Ce, Eu, Gd, Dy y Ca

Nº	Ce ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Eu ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Gd ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Dy ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)
1	2,50	0,10	1,00	1,00	0,10
2	2,50	2,50	5,00	1,00	1,00
3	2,50	0,10	5,00	5,00	1,00
4	2,50	2,50	1,00	5,00	0,10
5	15,00	0,10	5,00	1,00	1,00
6	15,00	2,50	1,00	1,00	0,10
7	15,00	0,10	1,00	5,00	0,10
8	15,00	2,50	5,00	5,00	1,00
9	6,00	1,50	2,50	2,50	1,00
10	9,00	1,30	3,70	2,00	0,10
11	3,00	0,80	1,20	1,20	1,00

Al igual que en los casos anteriores, la matriz de los coeficientes de regresión ha sido validada, esta vez con catorce disoluciones de concentración conocida.

En todos los casos, el procedimiento para evaluar los resultados ha sido su comparación con los obtenidos con en el programa de control del equipo de ICP, el Epic V.2.3 C-15.^[17]

^[17] Applied Research Laboratories (Estados Unidos)

Para ello, se ajustaron las rectas de calibrado, con las disoluciones antes indicadas para cada caso, mediante el algoritmo de ajuste lineal por mínimos cuadrados (OLS).

Análisis de Muestras Reales

Por último, y como aplicación del estudio realizado, se analizaron dos muestras reales procedentes de los minerales Apatita y Bastnesita, cuya descripción se recoge en la Tabla II.6.

Tabla II.6 Descripción de las muestras reales analizadas

Muestra	Origen	Contenido($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)				
		La	Ce	Pr	Nd	Sm
Sgn 066/85 Apatita ^a	Rusia	21,42 ^b	33,22 ^b	3,20 ^b	11,23 ^b	1,63 ^b
BNX I/8 Bastnesita ^c	Vietnam	83,92 ^d	130,6 ^d	15,85 ^d	44,76 ^d	4,66 ^d

^a Proveedor: Geofyzika, Brno (Rep. Checa)

^b Datos del Proveedor (ICP-AES)

^c Proveedor: Inst. of Czech. Uranium Ind., S. p. Rálskem (Rep. Checa)

^d Datos del proveedor (Rayos X)

La presencia de un nuevo elemento como es el samario, así como la alta concentración de alguno de los metales lantánidos, nos obliga a preparar una nueva matriz de calibrado. Los detalles de ésta se recogen, de la manera ya conocida, en las Tablas II.7 y II.8.

Tabla II.7 Líneas de emisión para el análisis de las muestras reales

Elemento	Línea (nm)	Elemento	Línea (nm)
La	379,478	Ce	413,765
	398,852		418,66
Pr	406,281	Nd	406,109
	422,298		415,608
Sm	428,079		
	443,432		

Tabla II.8 Disoluciones de calibrado y diseño experimental para el análisis de las muestras reales

Nº	La ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Ce ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Pr ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Nd ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Sm ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	
1	9,99	5,83	2,03	4,96	0,981	-----
2	89,56	40,15	2,03	4,96	0,981	++----
3	9,99	40,15	20,33	4,96	0,981	-+++--
4	89,56	5,83	20,33	4,96	8,30	+--+--+
5	9,99	40,15	2,03	49,64	0,981	-+-+--
6	89,56	5,83	2,03	49,64	0,981	+---+-
7	9,99	40,15	2,03	4,96	8,30	-+----+
8	89,56	5,83	2,03	4,96	8,30	+-----+
9	9,99	5,83	20,33	49,64	0,981	--++--
10	89,56	5,83	20,33	49,64	0,981	+--++-
11	9,99	40,15	20,33	4,96	8,30	-+++--+
12	89,56	40,15	20,33	49,64	0,981	++++--
13	9,99	5,83	2,03	49,64	8,30	---+++
14	89,56	40,15	2,03	4,96	8,30	++----+
15	9,99	5,83	20,33	49,64	8,30	--++++
16	89,56	40,15	20,33	49,64	8,30	++++++
17	48,23	22,99	11,33	27,30	4,53	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TIERRAS RARAS

A continuación se muestran los resultados de los trabajos sobre determinación de tierras raras realizados siguiendo el procedimiento antes descrito.

1. OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE DETERMINACIÓN

Ya que el método de determinación de tierras raras elegido se base en la medición espectrofotométrica del complejo formado por los distintos iones lantánidos y el Naranja de Xilenol (XO) en presencia de una agente tensoactivo, el primer parámetro estudiado para su optimización fue el efecto producido por la adición de este **agente tensoactivo**, para lo cual, a disoluciones alícuotas del complejo Nd(III)-XO se les adicionó la misma cantidad de cada uno de los agentes tensoactivos siguientes: bromuro de hexadecilpiridinio (CPB), Septonex (bromuro de 1-etoxicarbonilpentadeciltrimetilamonio) o Hiamina 1622 (cloruro de (diisobutilfenoxietil)dimetilbencilamonio).

En la Tabla II.9 se recogen las condiciones experimentales usadas en la elaboración de los espectros de los distintos sistemas ternarios estudiados. Dichos espectros se muestran en la Figura II.5.

Tabla II.9 Condiciones de obtención de la Figura II.5

<u>Curva nº</u>	<u>c(Nd)</u>	<u>Tensoactivo</u>
1	-	-
2	$2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	-
3	-	Hiamina 1622
4	$2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Hiamina 1622
5	-	CPB
6	-	Septonex
7	$2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Septonex
8	$2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	CPB

El resto de condiciones experimentales fueron, en todos los casos, $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ de XO, $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ de tampón de acético/acetato y pH 5,5. La concentración de los distintos tensoactivos fue siempre de $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

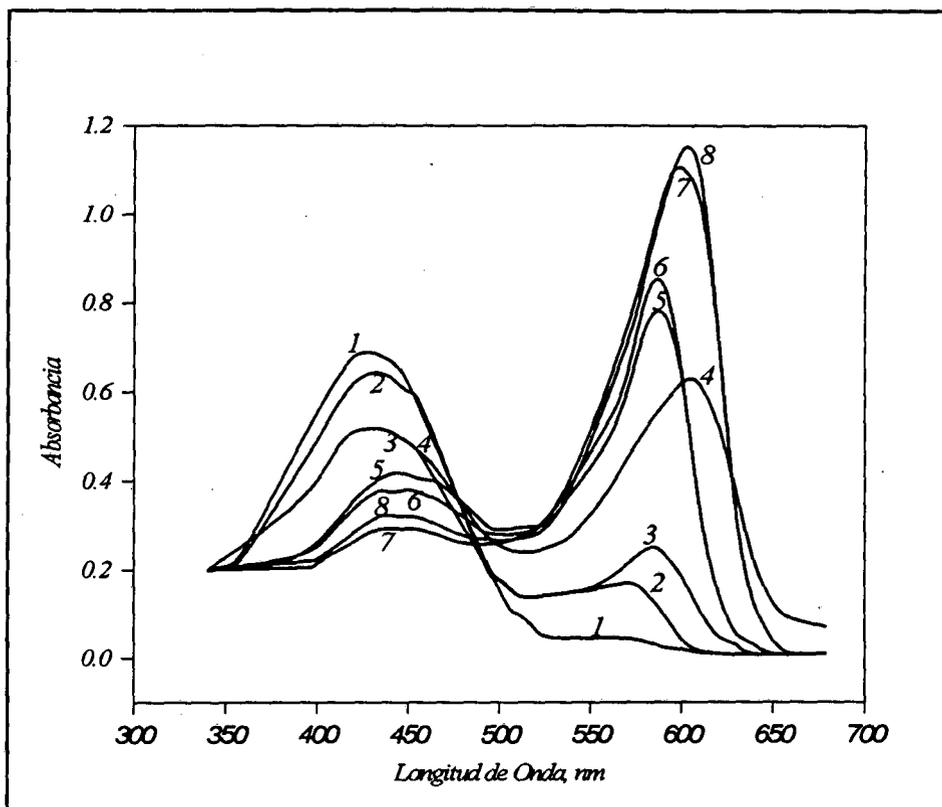


Figura II.5 Espectros de los distintos sistemas ternarios estudiados

En esta figura se observa como la presencia de cualquiera de los tensoactivos estudiados provoca la aparición de un desplazamiento batocrómico (los máximos de absorción aparecen en la zona de 600 nm), acompañado de un efecto hiperocrómico, el cual mejora notablemente la sensibilidad de la determinación. De hecho, si observamos los espectros de los sistemas sin tensoactivo (curvas 1 y 2), la absorción máxima del blanco (curva 1) queda por encima de la del complejo (curva 2), con lo que este último queda enmascarado. Este problema queda solventado con el uso de cualquiera de los tres tensoactivos estudiados.

A la hora de hacer la elección del tensoactivo, desechamos la Hiamina 1622 por ser la que produce menor efecto en el comportamiento espectrofotométrico del sistema Nd(III)-XO. De entre los dos restantes, nos inclinamos por el CPB por producir un mayor efecto hiperocrómico

que el Septonex. A favor de esta elección también juega un papel importante el hecho de la dificultad que supone conseguir el Septonex (producto de Eslovaquia).

Una vez elegido el tensoactivo que se utilizará, se estudió el efecto de su concentración, así como la del naranja de xilenol, con el objeto de optimizar las condiciones de la reacción. Los resultados de este estudio se reflejan en las Figuras II.6 y II.7, respectivamente.

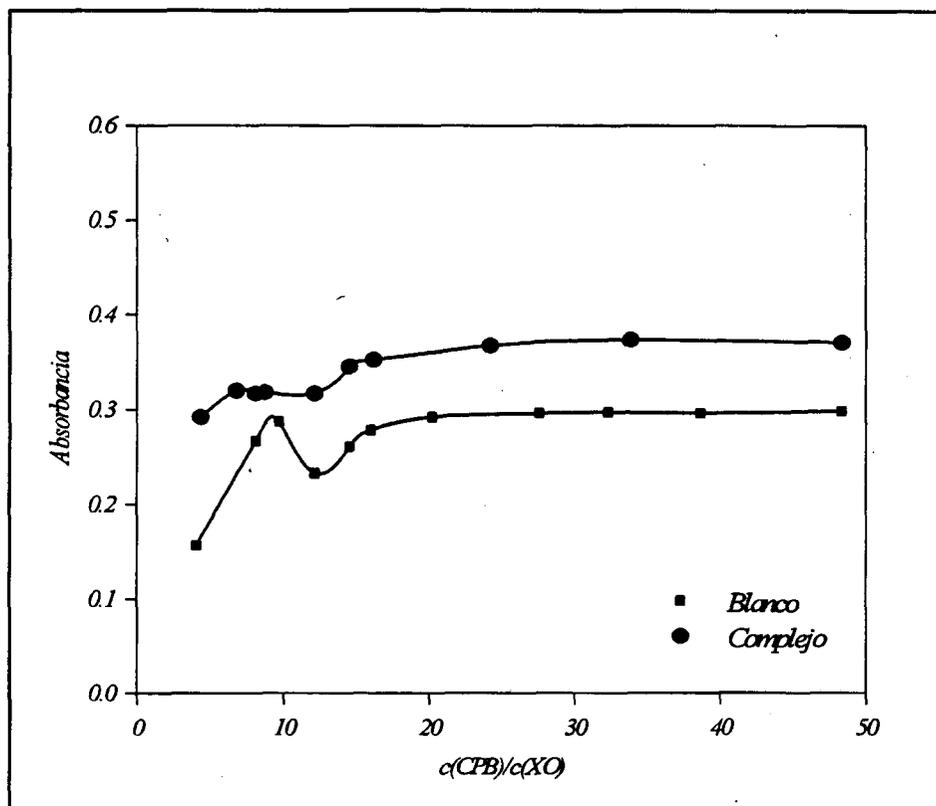


Figura II.6 Efecto de la concentración de tensoactivo (CPB) en la absorbancia

Las dos curvas representadas corresponden al efecto producido por la **concentración de CPB** en el blanco y en el complejo formado. En ambos casos, la concentración de naranja de xilenol fue de $0,025 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, mientras que el $\text{Nd}(\text{III})$ presente para la obtención de la curva correspondiente al complejo fue de $5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. El resto de condiciones experimentales fueron $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ de tampón de acetato, 4% v/v de etanol y pH 5,5. Las mediciones fueron efectuadas a 600 nm. Esta figura se ha elaborado usando como abscisas los valores de los cocientes entre las concentraciones de CPB/XO, manteniéndose en todo momento el denominador constante. En la curva correspondiente al complejo podemos observar la aparición de una zona de estabilidad a partir del valor del cociente de 20, en el cual nos

interesa trabajar para minimizar las posibles variaciones de absorbancia. Esto puede darnos, tomando como valor óptimo uno que no conlleve un excesivo consumo de reactivos, una concentración óptima para el CPB de $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

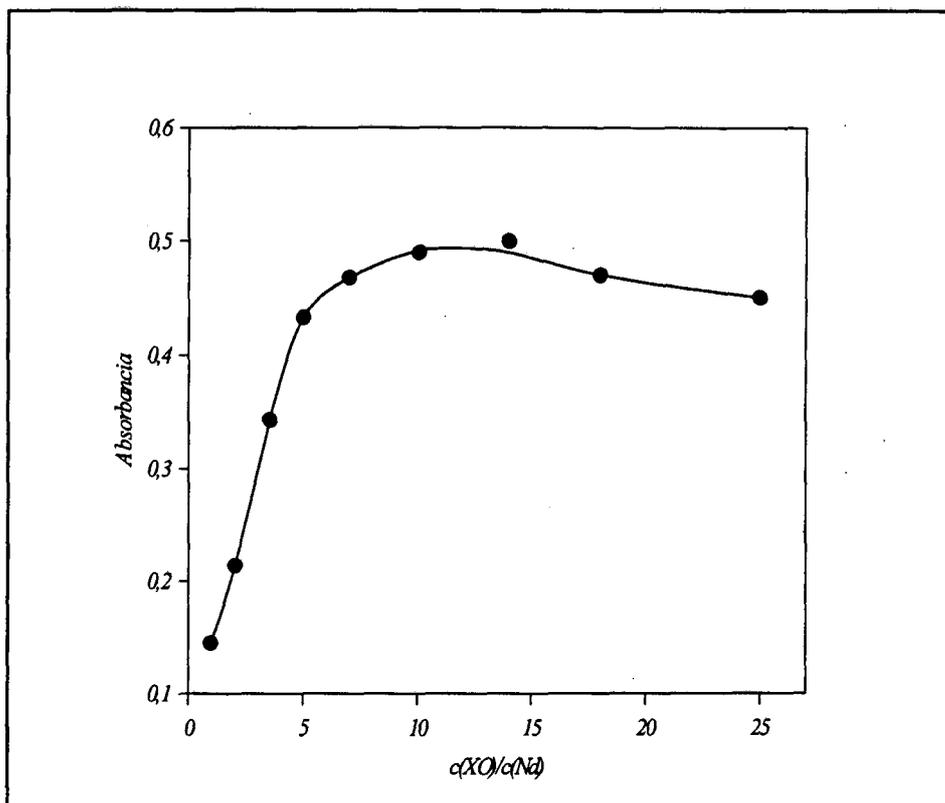


Figura II.7 Efecto de la concentración de Naranja Xilenol en la absorbancia

A continuación, y como se observa en la Figura II.7, se varió la **concentración del indicador**, usándose en todo momento la concentración de CPB elegida previamente como óptima, $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. El resto de las condiciones experimentales fueron idénticas a las indicadas en la Figura II.6.

La representación de los resultados se realizó siguiendo un procedimiento similar al anteriormente descrito para el CPB, siendo el comportamiento observado también similar al variar en este caso la concentración de XO. El valor elegido como óptimo para la concentración de XO de $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Debido a la gran influencia que la acidez tiene sobre nuestro sistema colorimétrico, se hace necesario el uso de una disolución reguladora, que para nuestro caso, fue de ácido acético/acetato. El siguiente parámetro estudiado fue la **concentración de la disolución tampón** utilizada. Los resultados se muestran en la Figura II.8.

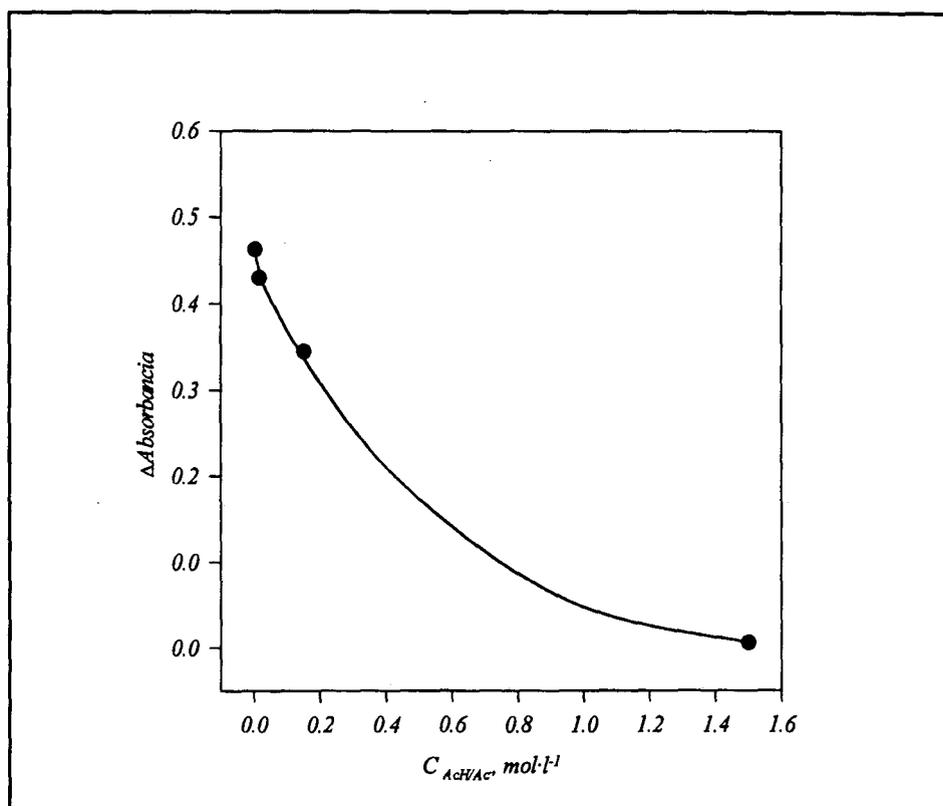


Figura II.8 Efecto de la concentración del tampón en la absorbancia

El estudio fue realizado para una concentración de Nd(III) de $5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y un pH de 5,4. Las mediciones se tomaron a una longitud de onda de 600 nm.

Se observa como la absorbancia cae rápidamente con el aumento de la concentración de la disolución tampón. De esta forma, hemos de tener en cuenta dos efectos contrapuestos, por un lado la sensibilidad espectrofotométrica de la medida y por otro la necesaria regulación del pH de la muestra. Para continuar con la optimización del sistema de determinación se eligió una concentración de disolución reguladora igual a $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, donde la sensibilidad es todavía alta. Para las posteriores experiencias en continuo (sistema FIA), y ante la necesidad de utilizar muestras de mayor acidez (hasta pH 1) se aumentará dicha concentración hasta valores de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, con lo que incrementamos la capacidad reguladora de nuestra disolución, manteniendo una sensibilidad aceptable.

Por último, y siguiendo con la optimización del sistema de determinación de tierras raras, se estudió el **efecto del pH** sobre la absorbancia del complejo formado. Los resultados se muestran en la Figura II.9, la cual se completa con los datos recogidos en la Tabla II.10.

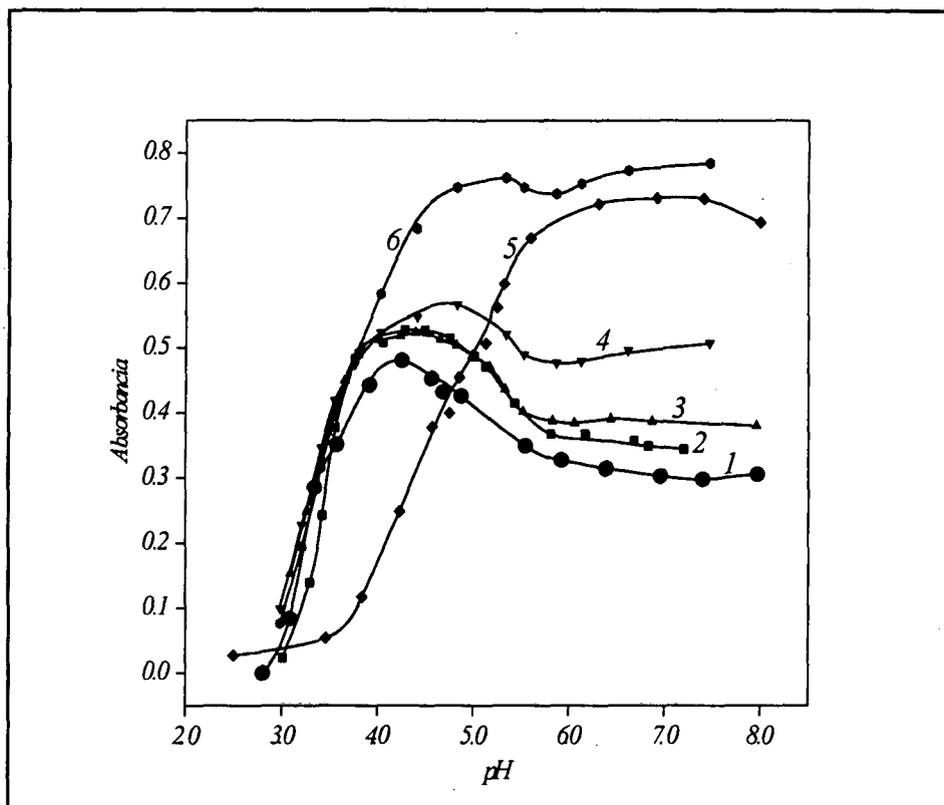


Figura II.9 Efecto del pH sobre la absorbancia

Tabla II.10 Resultados mostrados en la Figura II.9

<u>Curva n°</u>	<u>Elemento</u>	<u>λ (nm)</u>
1	iterbio	600
2	itrio	600
3	disprosio	600
4	neodimio	600
5	-	600
6	neodimio	610

Las condiciones usadas para llevar a cabo estas mediciones fueron $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ de XO, $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ de CPB y $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ de acetato y 4% v/v en etanol. La concentración de metal fue en todos los casos de $5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. La curva n° 5 representa al blanco.

De los elementos estudiados a 600 nm, para todos ellos obtenemos una zona de pH, alrededor del valor de 4,5, óptima para la determinación. En la figura también está reflejada

una experiencia realizada con neodimio a una longitud de onda de 610 nm, en la cual puede observarse una mayor sensibilidad que a 600 nm. El hecho de no usarla se explica por limitaciones instrumentales en los trabajos realizados con posterioridad.

Una vez estudiados los parámetros químicos que afectan a nuestro sistema colorimétrico, se efectuó la determinación de las rectas de calibrado de la totalidad de los elementos lantánidos mediante la medida de seis patrones para cada una de ellas. Todas resultaron lineales en un rango entre 0,5 y 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, cuando se utilizaron las condiciones químicas optimizadas, esto es, $c(\text{XO})=0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c(\text{CPB})=0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c(\text{AcH}/\text{Ac}^-)=0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y pH 4,5. Para mayores valores de concentración de lantánido, se observó una pérdida de linealidad a excepción de para Y, Tm e Yb, que mantienen la linealidad hasta 8 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Utilizando la ley de Beer, mediante tratamiento de los datos por mínimos cuadrados, se obtienen los datos que se recogen en la Tabla II.11. En ella se muestran también los valores de límite de detección obtenidos como $\text{LD}=3\cdot s_0/\epsilon$, expresados en unidades de $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, así como la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de los elementos.

Tabla II.11 Resultados de las rectas de calibrado determinadas a distintas longitudes de onda

Ión	600 nm			610 nm			620 nm			λ_{max}
	100A ₀	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	LD	100A ₀	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	LD	100A ₀	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	LD	
Y	-1,3±0,7	8,29±0,23	0,33	-1,4±0,4	8,33±0,13	0,18	-1,3±0,3	5,75±0,11	0,26	607
La	0,6±0,2	9,21±0,06	0,07	1,2±0,3	12,58±0,08	0,07	0,7±0,2	10,57±0,06	0,06	612
Ce	0,9±0,3	8,57±0,09	0,11	1,5±0,4	11,98±0,12	0,13	1,0±0,2	10,70±0,08	0,08	613
Pr	0,5±0,3	8,89±0,10	0,13	1,3±0,5	12,41±0,15	0,15	0,8±0,3	10,99±0,10	0,11	613
Nd	0,4±0,3	9,22±0,10	0,13	1,1±0,4	12,74±0,12	0,12	0,7±0,2	11,33±0,07	0,08	613
Sm	0,7±0,4	8,82±0,12	0,17	1,1±0,4	12,19±0,14	0,15	0,6±0,2	10,86±0,07	0,08	613
Eu	1,1±0,4	9,26±0,12	0,16	1,6±0,6	12,29±0,19	0,20	1,1±0,4	10,80±0,12	0,14	613
Gd	0,6±0,4	9,06±0,14	0,20	1,1±0,5	11,54±0,15	0,16	0,5±0,2	9,85±0,07	0,09	611
Tb	0,2±0,7	8,90±0,24	0,30	0,9±0,4	10,14±0,14	0,15	0,1±0,1	8,08±0,04	0,07	610
Dy	0,7±0,5	8,62±0,17	0,24	0,3±0,2	9,28±0,06	0,06	-0,5±0,2	6,84±0,06	0,09	608
Ho	1,2±0,5	8,56±0,16	0,21	0,6±0,2	8,68±0,07	0,10	-0,3±0,2	6,03±0,06	0,10	606
Er	0,6±0,4	8,50±0,13	0,18	0,05±0,2	8,32±0,06	0,07	-0,8±0,3	5,57±0,10	0,22	605
Tm	0,5±0,6	8,34±0,19	0,25	0,02±0,2	8,11±0,08	0,11	-0,7±0,2	5,35±0,06	0,11	604
Yb	1,2±0,5	8,10±0,16	0,22	0,5±0,1	7,86±0,02	0,04	-0,5±0,3	5,23±0,09	0,23	605
Lu	0,6±0,4	7,96±0,12	0,19	-0,1±0,1	7,72±0,05	0,08	-0,9±0,3	5,12±0,10	0,23	605

Los valores de absorptividad molar condicional, ϵ , obtenidos son muy similares entre sí, especialmente para una longitud de onda de 600 nm, encontrándose comprendidos en un rango de $8 \cdot 10^4$ - $9,3 \cdot 10^4$ $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Las diferencias entre los valores de ϵ de los distintos lantánidos son mayores cuando los complejos son medidos a 610 y 620 nm, variando entre $7,7 \cdot 10^4$ - $12,7 \cdot 10^4$ $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ y $5,6 \cdot 10^4$ - $11,3 \cdot 10^4$ $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ respectivamente.

Todas las curvas dieron coeficientes de correlación altos (media de $r_{xy}=0,9996$) y ordenada en el origen, A_0 , despreciable. Los valores de desviación estándar fueron de $s_0=0,001$ - $0,009$, los cuales resultan comparables con la precisión de las medidas de absorbancia, que fue de $\pm 0,005$ unidades de absorbancia.

Los sistemas de determinación colorimétrica basados en la reacción con el naranja de xilenol presentan típicamente baja selectividad ante la presencia de un gran número de iones. Por ello, se hace necesario conocer las **interferencias** de los iones que más comúnmente pueden interferir en la determinación de tierras raras. En la Tabla II.12 se muestran los resultados de pruebas sobre interferencias obtenidos para algunos de estos iones en forma de cantidad de ión necesaria para variar en un 2% el incremento de absorbancia entre un blanco y una disolución que contenía $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ de Nd(III).

Tabla II.12 Interferencias producidas por los iones más comunes

Ión	$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1a}$	$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1b}$	Ión	$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1a}$	$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1b}$	Ión	$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1a}$	$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1b}$
Fe ²⁺	0,3	0,4	Mn ²⁺	4,7	12,9	Ba ²⁺	2,6	7,1
Fe ³⁺	0,2	0,3	Pb ²⁺	0,8	12,8	Sr ²⁺	84,8	86,4
Co ²⁺	0,2	2,1	Cr ³⁺	7,3	25,9	NO ₃ ⁻	11,3	26,7
Ni ²⁺	0,1	0,5	UO ₂ ²⁺	1,4	1,0	SO ₄ ²⁻	5,8	13,3
Cu ²⁺	0,9	0,2	Mg ²⁺	3,0	7,3	C ₂ O ₄ ²⁻	2,2	2,9
Zn ²⁺	1,4	0,2	Ca ²⁺	4,3	9,8	H ₂ Y ²⁻ ^c	0,9	1,0

^aMedido a 600 nm; ^bMedido a 620 nm; ^cDihidrógeno etilendiaminatetraacetato

Si comparamos los resultados de absorptividad molar y límite de detección obtenidos en el presente estudio con los de trabajos anteriores de determinación espectrofotométrica de tierras

raras con naranja de xilenol (XO) y bromuro de cetilpiridinio (CPB), los ahora obtenidos resultan ser en general mejores,^[2-4] y en algún caso del mismo orden a los obtenidos para valores de pH superiores a los de nuestro estudio.^[18] Asimismo, resultan mejores en 1,1-1,6 y 3-10 órdenes de magnitud para ϵ y LD respectivamente, a los obtenidos para el mejor de los sistemas estudiados (Cromoazurol S en presencia de CPB) por Gladilovich y colaboradores.^[19]

2. SISTEMA DE DETERMINACIÓN EN CONTINUO

Una vez conocidas las condiciones óptimas para la determinación de lantánidos mediante el método espectrofotométrico basado en el sistema ternario estudiado, se procedió a su aplicación al análisis en continuo mediante la técnica del Análisis por Inyección en Flujo (FIA). Las condiciones utilizadas fueron las previamente optimizadas, ya conocidas. El único cambio realizado fue la utilización de una concentración de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en la disolución reguladora, por las razones ya explicadas. Además, fueron estudiados los valores de pH 4,5 y 5,5 de dicha disolución reguladora.

El estudio y optimización del sistema FIA fueron realizados utilizando la altura de pico como medida de la respuesta espectrofotométrica del complejo formado.

Utilizando el sistema FIA que se muestra en la Figura II.2, y trabajando siempre a una longitud de onda de 600 nm, se estudió la influencia de la velocidad de flujo y de la longitud de los tubos capilares reactores, parámetros típicamente estudiados en la puesta a punto de cualquier sistema FIA. En primer lugar se estudió la **velocidad de flujo**, utilizándose para ello una disolución de neodimio $2,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, y una escala de 200 mV en el registrador. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura II.10.

^[18] Doležal, J. and Sommer, L., *Scr. Fac. Sci Nat. Univ. Masaryk Brun.*, 21, 3 (1991)

^[19] Gladilovich, D.B., Kubáň, V. and Sommer, L., *Talanta*, 35, 259 (1988)

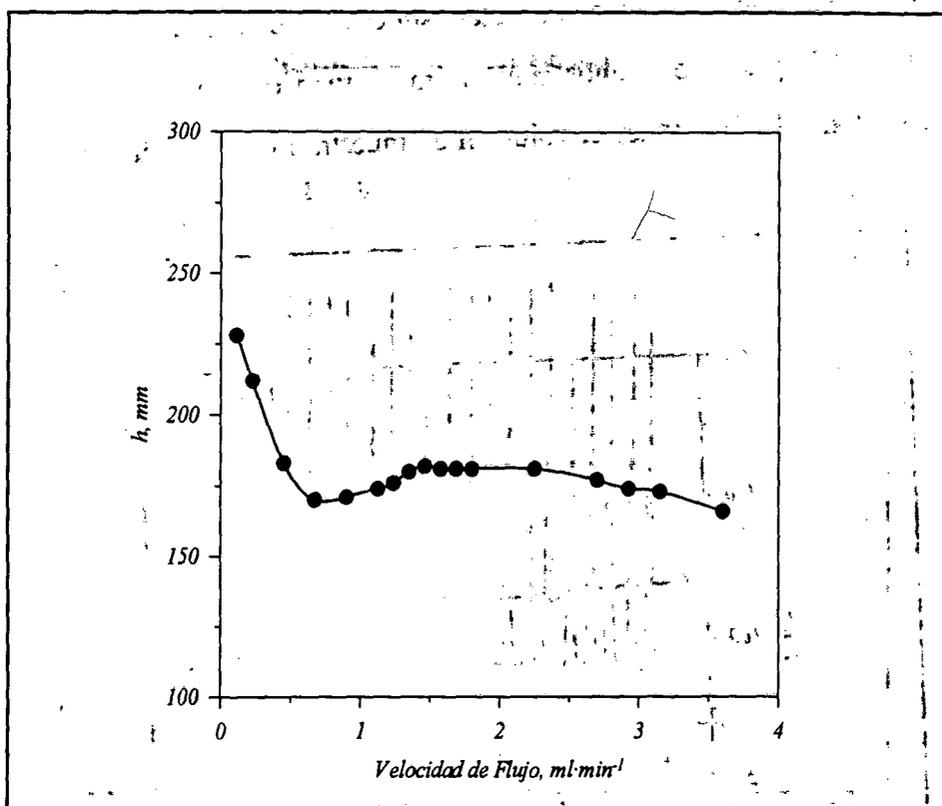


Figura II.9 Variación de la señal con la velocidad de flujo

Como se puede observar, entre $1,3-2,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ aparece una zona de estabilidad, en la cual, pequeñas fluctuaciones en la bomba peristáltica no nos distorsionarán los resultados. Elegimos para realizar el trabajo un caudal de $1,8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Como es lógico, a velocidades muy pequeñas, la muestra tiene un mayor tiempo de residencia en el sistema y la altura del pico es sensiblemente mayor, pero una pequeña variación en la velocidad de la bomba se traduciría en un considerable error en la medida, hecho por el cual desestimamos su utilización.

El otro parámetro estudiado fue la **longitud del tubo capilar reactor** situado entre la válvula de inyección y el detector, y se observó la variación experimentada en la altura del pico tras cada inyección de muestra. La muestra utilizada en este caso contenía como catión el neodimio, en una concentración de $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. La escala usada en el registrador fue de nuevo de 200 mV. En estas condiciones, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura II.11. De dicha figura podemos extraer la conclusión de que la mezcla entre la muestra y el reactivo colorimétrico es suficientemente buena sin necesidad de usar un tubo reactor adicional. Esta mezcla continúa siendo buena hasta un punto en el que predomina el efecto de dilución del bolo de muestra y se produce una caída de la altura de pico. Para los

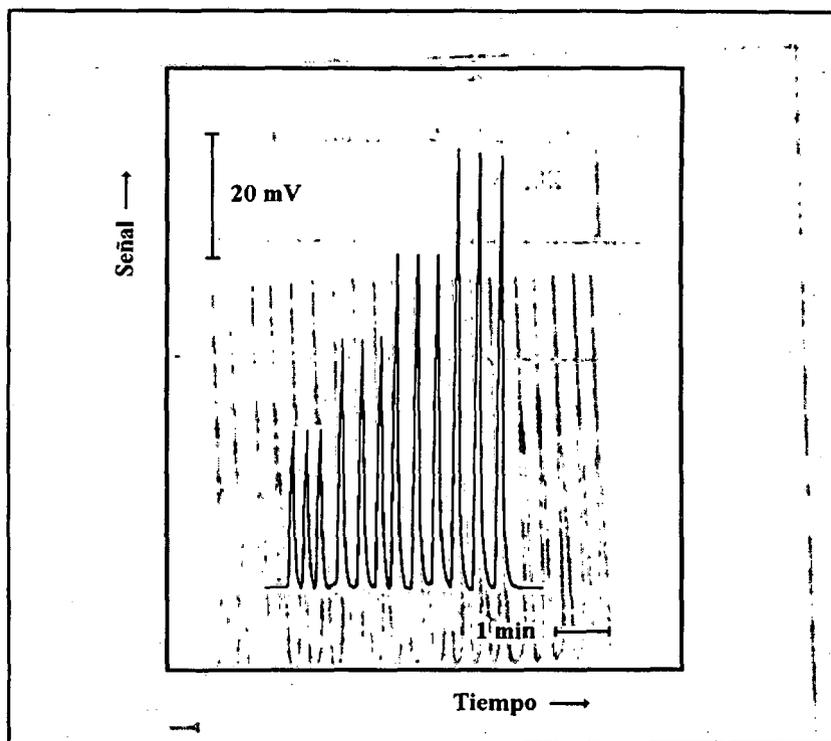


Figura II.12 Señales obtenidas por el método FIA para la curva de calibrado del erbio

El rango de concentraciones cubierto por estas rectas fue de $2,5-25 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, obteniéndose buena linealidad ($r_{xy \text{ media}} = 0,9991$) en todos los casos. Lógicamente, la dilución sufrida por la muestra al entrar en contacto con los reactivos utilizados en el sistema FIA, nos permite aumentar notablemente el rango de linealidad respecto a la determinación en discontinuo, en la que, como se vio, se limitaba a $0,5-5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

En la Tabla II.13, se recogen los resultados obtenidos para las rectas de calibrado de la totalidad de elementos lantánidos. En ella se muestran los valores tanto para las pendientes como para los límites de detección calculados, a pH 5,5, y, en algunos casos, la comparación con aquellos obtenidos a pH 4,5.

Como era de esperar (ver Figura II.9), se observa una mayor sensibilidad en la determinación individual de los elementos lantánidos cuando se utiliza el reactivo colorimétrico a pH 4,5. Por otro lado, aunque ligeramente inferiores, las pendientes obtenidas a pH 5,5 resultan ser muy similares para los elementos cercanos en el grupo, lo cual puede resultar una ventaja en la determinación del contenido total de tierras raras de una muestra.

Tabla II.13 Resultados de las rectas de calibrado determinadas por el método FIA

Elemento	pH 5,5		pH 4,5	
	Pendiente ^a	LD ^b	Pendiente ^a	LD ^b
Y	3,02 ± 0,10	1,38	-	-
La	4,70 ± 0,19	1,68	4,50 ± 0,16	1,50
Ce	4,89 ± 0,25	2,09	5,02 ± 0,17	1,37
Pr	4,83 ± 0,22	1,81	5,38 ± 0,17	1,28
Nd	4,64 ± 0,17	1,54	5,56 ± 0,12	0,87
Sm	4,95 ± 0,33	2,84	-	-
Eu	4,88 ± 0,32	2,78	-	-
Gd	4,44 ± 0,27	2,49	-	-
Tb	3,66 ± 0,17	1,95	-	-
Dy	3,35 ± 0,08	1,04	-	-
Ho	3,34 ± 0,12	1,46	4,29 ± 0,07	0,65
Er	2,98 ± 0,10	1,47	-	-
Tm	2,88 ± 0,12	1,78	-	-
Yb	2,97 ± 0,09	1,30	3,90 ± 0,03	0,35
Lu	3,02 ± 0,10	1,22	-	-

^aValores en $10^3 \text{ V}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$

^bLímite de Detección, $LD=3s_0/(\text{pendiente})$ en $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, donde s_0 es la desviación estándar de la ordenada en el origen.

Tomando como criterio la sensibilidad en su determinación a pH 5,5, los lantánidos pueden dividirse en dos grupos. Un primer grupo presenta mayor sensibilidad, y coincide con las tierras raras ligeras, desde el lantano hasta el gadolinio. El segundo grupo está formado por el itrio y el resto de los elementos lantánidos pesados, y presentan menor sensibilidad en su determinación en estas condiciones. Como puede observarse, estos resultados concuerdan plenamente con los obtenidos en los experimentos realizados en discontinuo.

Como se ha mencionado anteriormente, las pendientes de las rectas de calibrado dentro de estos dos grupos presentan valores muy similares entre sí, lo que nos permite realizar la medición de sus sumas con bastante precisión. En la Tabla II.14 se muestran, como ejemplo,

CAPÍTULO II

los resultados obtenidos en la determinación de la suma total de lantánidos realizada para distintas mezclas preparadas previamente.

Las concentraciones tomadas como referencia han sido determinadas mediante análisis en plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES), mientras que las concentraciones determinadas mediante el sistema FIA, se han obtenido como resultado de tres inyecciones consecutivas.

Según los resultados obtenidos, el uso de la recta de calibrado del lantano es la que proporciona mejores resultados, y por tanto es la recomendada para realizar la determinación de sumas de tierras raras de forma rápida y sencilla.

Tabla II.14 Ejemplo de determinación de contenido total de tierras raras mediante el método FIA

Concentraciones Tomadas (ppm)					Resultados y % Error Relativo			
La	Ce	Pr	Nd	Total	La ^a	Ce ^a	Pr ^a	Nd ^a
0,004	0,012	0,191	0,195	0,402	0,37	0,37	0,34	0,39
					-8,0	-8,0	-15,4	-3,0
0,496	0,078	0,153	0,117	0,844	0,89	0,87	0,85	0,94
					5,5	3,1	0,7	11,4
--	--	0,955	--	0,955	1,00	0,98	0,96	1,06
					4,7	2,6	0,5	11,0
0,100	0,800	0,100	0,800	1,800	1,78	1,74	1,74	1,89
					-1,1	-3,3	-3,3	5,0
0,015	1,364	0,669	0,070	2,118	2,22	2,16	2,17	2,34
					4,8	2,0	2,5	10,5
0,150	0,150	0,901	1,200	2,400	2,34	2,24	2,25	2,43
					-2,4	-6,7	-6,3	1,3
0,899	0,480	0,480	0,900	2,759	2,64	2,58	2,59	2,79
					-4,3	-6,5	-6,1	1,1
0,017	1,559	0,076	1,566	3,218	3,41	3,32	3,34	3,60
					6,0	3,2	3,8	11,9
2,000	1,601	0,200	0,200	4,001	3,71	3,61	3,63	3,91
					-7,3	-9,8	-9,3	-2,3
Valor medio del error relativo (%rel.):					4,9	5,0	5,3	6,4

^aCalculados con la curva de calibrado del elemento indicado

En la aplicación de nuestro sistema de determinación FIA a los procesos de separación con membranas líquidas se presentaron algunas alteraciones debidas fundamentalmente a la variación del pH de las muestras. En este sentido se hicieron modificaciones en el montaje FIA, tal como se indicó anteriormente y queda reflejado en la Figura II.3.

Para tener confirmación de que el **cambio de pH en las muestras** no afectaría al sistema de determinación, realizamos inyecciones de muestras con la misma concentración de Nd ($5,32 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), $I=0,1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y variando el pH entre 1 y 5. Los resultados recogidos en la Figura II.14 muestran la independencia de la señal espectrofotométrica con respecto al pH en el rango de acidez estudiado, siendo posible trabajar en él con un amplio margen de confianza.

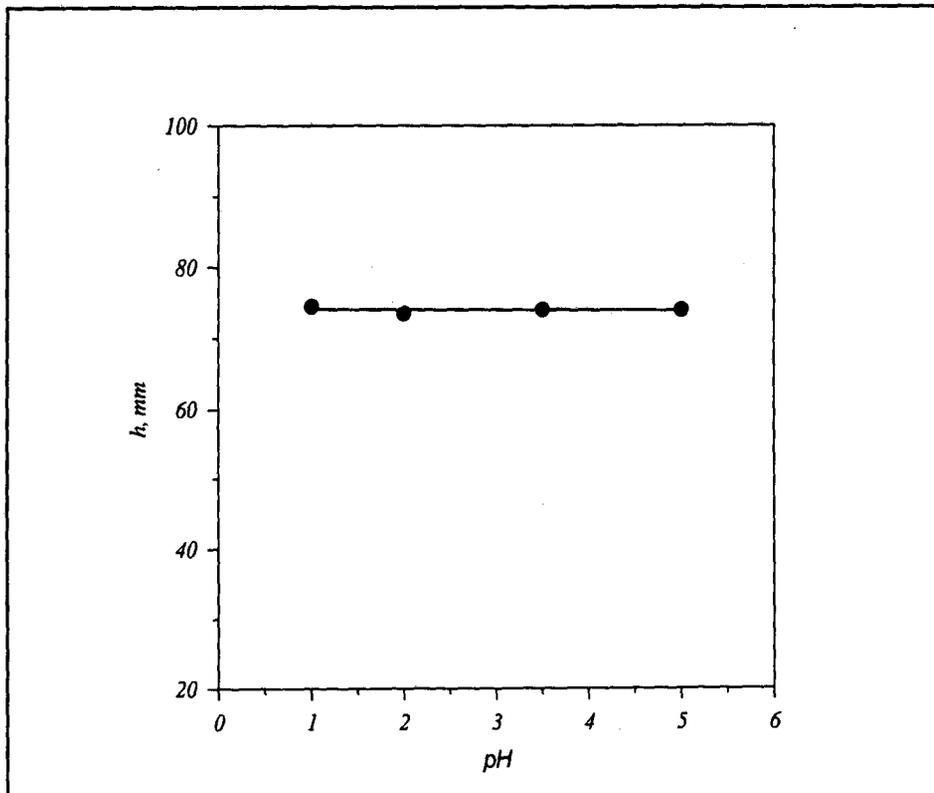


Figura II.13 Efecto del pH de la muestra sobre la señal obtenida

DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE TIERRAS RARAS

A continuación expondremos los resultados obtenidos para la determinación espectroscópica de tierras raras mediante ICP-AES y el posterior tratamiento de los datos con el algoritmo de los mínimos cuadrados parciales (PLS). Como ya se ha indicado, para cada caso estudiado, a partir de la matriz de calibración se obtuvo la de los coeficientes de regresión, y ésta fue validada con diversas muestras sintéticas conteniendo los elementos en estudio. Por último, una vez verificada la fiabilidad de nuestro método de calibración, éste fue aplicado al análisis de dos muestras reales descritas anteriormente (ver Tabla II.6).

Para presentar y discutir los resultados, seguiremos el mismo esquema ya introducido en el apartado correspondiente al procedimiento experimental, diferenciando cada uno de los casos estudiados.

Caso 1. Análisis de Muestras conteniendo La, Ce, Pr y Nd

En este caso, se prepararon 23 disoluciones conteniendo los cuatro elementos en distintas proporciones. En la Tabla II.15 se muestran los resultados en función del *Error de Predicción*, E.P., calculado como el porcentaje de error en la determinación de la concentración, respecto al valor de concentración real.

Como puede observarse en dicha tabla, se obtienen buenos resultados para los cuatro elementos estudiados. El valor absoluto medio del error de predicción de la concentración, calculado para cada uno de los elementos resultó ser igual a $\pm 2,07$ (La), $\pm 2,78$ (Ce), $\pm 1,98$ (Pr) y $\pm 0,97$ (Nd).

Las muestras numeradas del 20 al 23 sólo contenían uno de los elementos, y nos permiten formarnos una idea de las interferencias individuales que cada uno de los elementos provoca en el resto. Así, observamos que el Ce es el que sufre mayores interferencias, sobre todo debidas a la presencia de Pr o Nd. Este dato concuerda con el mayor error de predicción obtenido para este elemento.

Cuando la concentración real para los elementos fue nula, el dato que aparece en la columna de errores corresponde a la concentración calculada, en $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Estos datos no fueron tenidos en cuenta en el cálculo del error de predicción medio para cada elemento.

Tabla II.15 Resultados de la validación de la calibración para La, Ce, Pr y Nd

Muestra	La ^a	E.P. ^b	Ce ^a	E.P. ^b	Pr ^a	E.P. ^b	Nd ^a	E.P. ^b
1	9,99	0,30	9,99	0,08	9,99	0,36	10,0	1,75
2	14,98	-0,19	8,0	-0,43	8,0	0,44	15,0	1,71
3	4,99	-0,52	5,01	-2,60	5,01	0,96	5,0	2,46
4	24,8	-0,28	9,749	-1,00	0,949	-3,08	0,993	-1,81
5	0,207	7,38	19,49	-1,10	4,811	-1,31	0,993	2,01
6	0,207	-2,42	0,583	-9,84	9,554	-1,83	9,751	0,96
7	9,921	-0,18	7,790	-2,43	2,846	-1,59	7,801	-0,27
8	19,84	0,39	1,922	-3,77	2,846	-2,88	7,801	0,56
9	9,921	-0,46	17,57	-0,48	1,897	-5,31	5,850	0,24
10	24,80	-1,15	3,912	0,08	7,623	-1,43	5,850	0,50
11	4,960	-0,95	1,922	-8,12	1,897	-1,63	17,59	0,65
12	0,207	-6,83	0,583	-10,04	9,554	-1,96	19,57	0,45
13	0,207	2,90	19,49	-1,31	0,949	-5,08	19,57	-0,23
14	0,207	8,11	19,49	-1,21	9,554	-1,51	0,993	0,10
15	24,80	-1,35	0,583	0,69	0,94	-0,43	19,57	-0,63
16	24,80	-1,02	0,583	8,58	9,554	-2,35	0,993	0,71
17	24,80	-1,68	19,49	-0,17	0,949	-6,71	0,993	-3,04
18	24,80	1,37	19,49	-0,88	9,554	0,51	19,57	-0,68
19	6,46	-1,38	4,723	-2,71	2,406	-2,01	4,876	0,062
20	24,80	-2,46	0,0	-0,081 ^c	0,0	-0,011 ^c	0,0	0,016 ^c
21	0,0	0,028 ^c	19,49	0,14	0,0	-0,163 ^c	0,0	0,000 ^c
22	0,0	0,034 ^c	0,0	-0,226 ^c	9,554	-0,39	0,0	0,109 ^c
23	0,0	-0,002 ^c	0,0	-0,285 ^c	0,0	0,001 ^c	19,57	0,55

^a Concentración real ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

^c Concentración calculada ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

$$E.P. = \frac{C_{calc.} - C_{dada}}{C_{dada}} \cdot 100$$

Por otro lado, la concentración de las muestras fue evaluada con el algoritmo de regresión lineal por mínimos cuadrados (OLS) como programa estándar de tratamiento de datos del equipo de ICP-AES. De las longitudes de onda estudiadas (ver tabla II.1), las del lantano dieron resultados aceptables, excepto la de 379,478 nm, para la que se observaron desviaciones altas. Para el cerio, las mejores líneas fueron 317,637 nm y 418,66 nm, que no presentaron desviaciones, mientras que las mediciones realizadas a 422,26 nm y sobre todo

a 417,93 nm presentaron numerosos errores. Para el praseodimio, las líneas cuyos resultados más se desviaron fueron 422,298 nm y 390,844 nm, siendo 455,157 nm la peor línea para la medición del neodimio.

En la Tabla II.16, se recogen los resultados de la suma cuadrática de los residuales (expresada como $\sqrt{\sum(y_{real} - y_{calc})^2/n}$) obtenidos en el proceso de calibración por mínimos cuadrados lineales (OLS), y su comparación con aquellos obtenidos mediante diversas aplicaciones de la calibración por mínimos cuadrados parciales (PLS).

Tabla II.16 Residuales de las calibraciones de La, Ce, Pr y Nd

Método	La	Ce	Pr	Nd
OLS ^c	0,1019	0,1987	0,1875	0,1210
PLS ^a	0,0135	0,0138	0,0177	0,0085
PLS ^b	0,0139	0,0107	0,0153	0,0122
PLS ^c	0,0075	0,0113	0,0149	0,0117
PLS ^d	0,0138	0,0107	0,0147	-

^a 4 factores abstractos

^b 6 factores abstractos

^c Con la mejor línea de cada elemento

^d Suponiendo la no presencia del Nd

La primera de las calibraciones realizada con mínimos cuadrados parciales, PLS^a, corresponde a los resultados anteriormente expuestos. Puede observarse cómo los residuales disminuyen notablemente con la utilización del PLS, lo cual nos indica un mejor ajuste entre los valores reales y los calculados mediante la calibración.

Para comprobar e ilustrar las posibilidades que ofrece el PLS, se llevaron a cabo diferentes aproximaciones para la obtención de la matriz de calibrado. Así, en primer lugar se aumentó el número de factores abstractos de 4 a 6 (PLS^b). Este es un recurso normalmente utilizado en muestras reales, para abarcar posibles efectos procedentes de la matriz o de otros elementos desconocidos, presentes en dichas muestras. En este caso no se observan diferencias significativas entre ambos ajustes, y, tan solo para el Nd, hay un ligero aumento de los residuales.

En el caso marcado como PLS^c se disminuyó el número de líneas de emisión utilizadas, tomándose tan solo una para cada elemento, concretamente 398,852 (La), 418,660 (Ce), 414,608 (Pr) y 415,608 (Nd), que fueron las que mejores resultados proporcionaron. A pesar de disminuir el número de datos en la matriz de calibrado, se observa que los resultados siguen siendo notablemente mejores que los obtenidos por OLS, y, salvo en el caso del Nd, incluso mejores que los de PLS^a, esto es, incluyendo las cuatro longitudes de onda para cada elemento.

Por último, realizamos el cálculo de los residuales del proceso de calibración en el supuesto de la no existencia del Nd en las muestras. El hecho de ignorar uno de los elementos presentes en la muestra, el cual interfiere al resto de los elementos cuantificados, nos puede dar una idea del comportamiento de nuestro sistema de calibración ante muestras reales, que frecuentemente son de composición desconocida, y por tanto, resulta habitual conocer la totalidad de elementos interferentes antes de realizar el análisis. Los resultados obtenidos bajo este supuesto aparecen en la Tabla II.16 dentro del apartado PLS^d, en el cual se observa como el método de calibración por mínimos cuadrados parciales compensa la ausencia del Nd, y la cuantificación del resto de elementos, no se ven prácticamente afectados.

Caso 2. Análisis de Muestras conteniendo Ce, Eu, Gd y Dy.

En este caso, se llevó a cabo un estudio similar al del caso 1 anteriormente descrito, pero con elementos más pesados, y con cinco líneas de emisión para cada uno de ellos. Además se ha utilizado de nuevo el cerio, eligiéndose cinco nuevas longitudes de onda para él. Dichas longitudes de onda son menos sensibles que las anteriores, y, a priori, darán peores resultados que las utilizadas en el caso 1. Este hecho se confirma según se muestra en los resultados recogidos en la Tabla II.17. No obstante se observa que, aunque muy ligeramente, sigue siendo mejor que el caso de la calibración mediante la regresión lineal (OLS) utilizando la mejor de las líneas para cada elemento, que fueron: 413,765 (Ce), 420,505 (Eu), 376,839 (Gd) y 353,170 (Dy).

normalmente presenta la matriz de las muestras reales. Dentro de las ventajas que proporciona la utilización de la calibración multivariada con PLS está el hecho de que, sin necesidad de hacer nuevos análisis, podemos introducir las muestras reales como nuevas disoluciones de calibrado, con las concentraciones calculadas en primera instancia, con lo que, de forma indirecta, también introducimos los efectos de la matriz de dichas muestras en el calibrado. Con el nuevo calibrado se vuelve a determinar la concentración de los metales de interés en la muestra en cuestión, de forma que, mediante este proceso iterativo, se llegan a determinar las concentraciones de dichos elementos en la muestra con una reducción notable de los errores, como puede observarse en los resultados englobados en el apartado PLS^b.

Así pues, podemos llegar a la conclusión de que la calibración PLS puede ser utilizada en la determinación de tierras raras mediante ICP-AES, incluso cuando se utilizan líneas de emisión que sufren numerosas interferencias. En todos los casos se obtienen mejores resultados que con la calibración con mínimos cuadrados ordinarios, OLS.

Asimismo, la calibración PLS permite compensar los efectos producidos por componentes desconocidos que formen parte de las muestras. Este hecho ha sido demostrado tanto en muestras sintéticas como en muestras reales de matriz compleja.

CAPÍTULO III

SEPARACIÓN DE TIERRAS RARAS MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

INTRODUCCIÓN

En el primer capítulo de esta memoria se indicó la importancia de contar con métodos adecuados para llevar a cabo la separación y purificación de los elementos lantánidos. La similitud que presentan dichos elementos en sus propiedades, hacen 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 el hecho de que presentan estados de oxidación distintos del trivalente, distintos procesos de intercambio iónico, tales como extracción con disolvente, métodos cromatográficos, etc.^[1]

En el presente trabajo, realizaremos la separación de tierras raras utilizando una técnica que, como las membranas líquidas, presenta una alternativa válida a los procesos comerciales que son actualmente aplicados.

Las membranas líquidas han sido ampliamente utilizadas para la separación de numerosas especies químicas, como ya se indicó en el Capítulo I. En el caso de las tierras raras, también

^[1] Mackay, K.M. and Mackay, R.A., "*Introduction to Modern Inorganic Chemistry*", 4th Edition, Blackie & Son Limited, Gran Bretaña (1991)

son numerosos los trabajos aparecidos, abarcando tanto las distintas configuraciones de membranas líquidas existentes, como distintos tipos de extractantes que pueden ser utilizados con los elementos lantánidos. A continuación, haremos una breve descripción de los trabajos más significativos realizados hasta la fecha.

Aunque ya en los setenta aparecieron algunos trabajos referidos a la separación de tierras raras mediante membranas líquidas,^[2] la mayoría de los estudios realizados se fechan en los años ochenta y en los noventa. En ellos, sin duda hay dos configuraciones que abarcan gran parte de los casos, por un lado las membranas tensoactivas o de emulsión,^[3,4] y sobre todo, las membranas líquidas soportadas. Esto es debido a que, potencialmente, son las configuraciones que presentan características más adecuadas para su aplicación a gran escala en procesos industriales. Otro tipo de membranas líquidas, como son las de volumen, quedan reservadas para verificación de sistemas químicos en estudios preliminares.^[5]

En los trabajos realizados con membranas líquidas soportadas, han sido utilizados una gran diversidad de extractantes y disolventes orgánicos. Respecto a los extractantes, han sido utilizados la práctica totalidad de los indicados en el Capítulo I. Como ejemplos podemos mencionar los trabajos con ácidos carboxílicos como el Versatic 10,^[6] agentes solvatantes como el tri-n-butil fosfato (TBP),^[7] éteres corona,^[8] β -dicetonas^[9] y sobre todo una gran variedad de derivados organofosforados.^[9,10]

Un comentario diferenciado merece el derivado organofosforado ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHFA), debido a que es, sin duda, el extractante de tierras raras que más frecuentemente ha sido utilizado como transportador en sistemas de membrana líquida.^[11,12]

-
- [2] Harada, T., Smutz, M. and Bautista, R.G., *Proc. ISEC '71*, paper 29, p. 950 (1971)
- [3] Goto, M., Kakoi, T., Yoshii, N., Kondo and K., Nakashio, F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32(8)**, 1681 (1993)
- [4] Tang, J. and Wai, C.M., *J. Membrane Sci.*, **46(2-3)**, 349 (1988)
- [5] Tang, J. and Wai, C.M., *J. Membrane Sci.*, **35(3)**, 339 (1988)
- [6] Nakamura, S., Ohashi, S. and Akiba, K., *Proc. Symp. Solvent. Extr.*, 101 (1989)
- [7] Kopunec, R. and Ngo, M.T., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **163(1)**, 131 (1992)
- [8] Zhu, C.Y. and Izatt, R.M., *J. Membrane Sci.*, **50**, 319 (1990)
- [9] Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S. and Uayama, A., *Sep. Sci. Technol.*, **24(9&10)**, 685 (1989)
- [10] Nakamura, S. and Akiba, K., *Sep. Sci. Technol.*, **24(9&10)**, 673 (1989)
- [11] Kopunec, R. and Ngo, M.T., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **170(1)**, 51 (1993)
- [12] Scott, K. and Ibhadon, A., *Solvent Extraction in the Process Industries*, Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Editores, Vol. 2, p. 856 (1993)

En el Capítulo I, ya fue introducido como uno de los extractantes que mejor resultado proporciona para la extracción de tierras raras, de aquí su gran aplicación en membranas líquidas. Son numerosos los trabajos llevados a cabo con D2EHPA para la separación de lantánidos en medio cloruro. Uno de los primeros fue el realizado por Danesi y colaboradores,^[13] los cuales estudiaron la permeación de Eu^{3+} utilizando un soporte Celgard 2500 (polipropileno, grosor: 25 μm , tamaño de poro: 0,04 μm , porosidad: 45%) impregnado con una disolución de D2EHPA en n-dodecano. Utilizando en todos los casos una disolución receptora de HCl 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, observaron que la permeabilidad del Eu^{3+} aumentaba con la concentración del extractante en el rango de 10^{-3} - $10^{-1.5}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, con una ligera zona de estabilidad al final de dicho intervalo. El mismo comportamiento se observó para la acidez de la disolución, cuando ésta fue variada entre los valores de pH 0,8-2,5 aproximadamente.

En un trabajo posterior, Hirashima y colaboradores^[14] amplían los rangos estudiados de los parámetros químicos fundamentales para este sistema y observan que, la permeabilidad del Pr^{3+} aumenta con la concentración del D2EHPA absorbido en el soporte microporoso hasta alcanzar un máximo para un valor cercano a 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Un comportamiento similar se observó tanto para Pr^{3+} como para Sm^{3+} cuando el parámetro variado era la acidez, observándose sendos máximos de permeabilidad para valores de pH 1 y 0,5 respectivamente, cuando la disolución receptora fue HCl 3 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. El descenso observado tras el máximo se atribuye a la aparición de una sustancia de aspecto gelatinoso, pero no se indica cual es el origen de esta.

Por otro lado, el estudio de la separación de lantánidos con membranas líquidas soportadas en medio nitrato ha sido menos estudiado. Novikov y Myasoedov^[15] obtuvieron un factor de separación para el par $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ de 10,8 para una concentración de 0,5 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de D2EHPA y un pH de 2,8. La novedad de este trabajo es que como fuerza impulsora no fue utilizado un gradiente de iones H^+ , sino las diferentes velocidades de formación de los complejos de los iones lantánidos con agentes complejantes que estaban presentes en las disoluciones acuosas cargada (dietilentriaminopentaacetato) y receptora ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$).

En nuestro caso, el trabajo experimental realizado se ha encaminado a la separación de tierras raras en medio nitrato mediante la técnica de las membranas líquidas utilizando para

^[13] Danesi, P.R., Horwitz, E.P. and Rickert, P., *Sep. Sci. Technol.*, 17(9), 1183 (1982)

^[14] Hirashima, Y., Khorii, S. and Adachi, G., *Solvent Extraction 1990*, Sekine, T., Editor, p. 1499 (1992)

^[15] Novikov, A.P. and Myasoedov, B.F., *Solv. Extr. Ion Exch.*, 5(1), 117 (1987)

ello el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como agente transportador. Asimismo, pondremos especial interés en conseguir encontrar las condiciones óptimas que nos permitan realizar la separación individual de los distintos elementos lantánidos entre sí.

PARTE EXPERIMENTAL**REACTIVOS****- Tierras Raras:**

Nitratos de Nd(III)^a, Eu(III)^a: Sólidos, PA

Nitratos de Pr(III)^a, Sm(III)^a: Sólidos, P

Óxidos de Gd(III)^a, Tb(III)^a, Ho(III)^a, Tm(III)^a, Lu(III)^a: Sólido, PA

^a Fluka AG (Suiza).

- Naranja de Xilenol, sal tetrasódica (C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S): Sólido, PA, Fluka AG (Suiza).
- Bromuro de cetilpiridinio, monohidratado (C₂₁H₃₈NBr·H₂O): Sólido, P, Lachema (República Checa).
- Nitrato Sódico (NaNO₃): Sólido PA, Merck (Alemania).
- Hidróxido Sódico (NaOH): Sólido, 97% PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo(II) (PbCl₂): Sólido PA, Panreac (España).
- Ácido Etilendiaminotetracético, sal disódica (AEDT): Sólido PA, Panreac (España).
- Ácido Acético (CH₃COOH): 96% PA, Panreac (España).
- Ácido Nítrico (HNO₃): 60% PA, Panreac (España).
- Ácido Clorhídrico (HCl): 37,5% PA, Panreac (España).
- Amoníaco (NH₃·H₂O): 30% PA, Panreac (España).
- Alcohol Etilico (CH₃CH₂OH): 96% PA, Panreac (España).
- Ácido di-(2-etilhexilfosfórico), 96% PA, BDH (Inglaterra).
- Keroseno, Aldrich (Estados Unidos).

DISOLUCIONES

- Las disoluciones stock de los distintos elementos lantánidos fueron preparadas a una concentración de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, siguiendo el procedimiento indicado en el Capítulo II.
- Disolución stock de Naranja de Xilenol $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y acidificada con gotas de ácido nítrico $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución stock de Bromuro de Cetilpiridinio (CPB) $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y 20% v/v en etanol.
- Disolución de AEDT $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, estandarizada de la manera descrita en el Capítulo II.
- Disoluciones reguladoras de acético/acetato, preparadas con ácido acético y posterior adición de amoníaco purificado hasta el pH deseado.
- Disolución del reactivo para la determinación en el sistema FIA preparada como sigue: en primer lugar se prepara la disolución tampón como ya se ha indicado, a una concentración de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y pH 4,5 o 5,5 según los casos. Se le adiciona posteriormente la cantidad de naranja de xilenol necesaria para alcanzar la concentración de $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Por último se adiciona el CPB (concentración final de $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) previamente disuelto en etanol (contenido final 4% v/v).
- Disoluciones cargadas para los experimentos de permeación: se toma el volumen necesario de la disolución stock de los elementos lantánidos a utilizar en cada caso. Posteriormente, se ajusta el pH con HNO_3 o NaOH diluidos hasta el valor necesario en cada caso, y finalmente se ajusta la fuerza iónica hasta un valor de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ con NaNO_3 .
- Disoluciones receptoras para los experimentos de membranas líquidas, preparadas con HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disoluciones orgánicas usadas como membranas líquidas, preparadas tomando la cantidad necesaria de D2EHPA mediante pesada y enrasando hasta el volumen deseado con keroseno, previamente purificado mediante sucesivos lavados con NaOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, para, finalmente, lavar con agua hasta que la prueba de cloruros fue negativa.

APARATOS

- Espectrofotómetro VIS Novaspec II, Pharmacia (Suecia).
- Registrador Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba Peristáltica M312, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon para bomba peristáltica de d.i.=1,14 y 1,42 mm, Elkay (Estados Unidos).
- Válvula de Inyección modelo 1106, Omnifit (Gran Bretaña).
- pH-metro modelo 506, Crison (España).
- Electrodo combinado Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza).
- Cubeta FIA DE 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Agitador rotatorio, Cenco (España).
- Capilares de teflón de d.i.= 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Agitador magnético, Selecta (España).
- Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP-AES). modelo 3410 con miniantorcha, Applied Research Laboratories (Estados Unidos).
- Celda de metacrilato para transporte de especies con membranas líquidas soportadas de fabricación propia.
- Fuente de alimentación de potencial variable de fabricación propia.
- Tacómetro, DZM 1, 5/20000, IKA-Tron (Alemania).
- Baño de Ultrasonidos modelo 1200, Branson Ultrasonics (Estados Unidos).
- Membranas de polidifluorovinilideno, GVHP 047 00, de tamaño de poro 0,22 μ m, 125 μ m de grosor y 75% de porosidad, Millipore (Estados Unidos).

TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

Las técnicas de análisis utilizadas han sido el Análisis por Inyección en Flujo y la Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP-AES). En nuestro caso, la aplicación de estas técnicas al análisis de tierras raras ha sido previamente descrita en el Capítulo II.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

ELECCIÓN DEL SISTEMA QUÍMICO

Basándonos tanto en la información obtenida de la bibliografía como en la anterior experiencia del grupo de trabajo, el sistema químico elegido para realizar el transporte selectivo de tierras raras a través de membranas líquidas soportadas, y al cual nos referiremos en adelante, fue el siguiente:

- Disolución acuosa cargada: medio nitrato, fuerza iónica $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y una concentración de ión lantánido del orden de las ppm ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), que, como hemos visto en el capítulo anterior, es a la concentración a la que suelen aparecer en las muestras reales.
- Disolución acuosa receptora: ácido nítrico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución orgánica (membrana líquida): ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) disuelto en keroseno. El keroseno fue elegido como disolvente por varias razones como son presentar una buena compatibilidad con soportes microporosos orgánicos, ser buen disolvente para altas concentraciones de D2EHPA y formar membranas líquidas relativamente estables.

VERIFICACIÓN DEL SISTEMA QUÍMICO

Como punto de partida realizamos la verificación de los sistemas de extracción y reextracción mediante pruebas en discontinuo. Para ello, tomamos como elemento muestra el neodimio, en una concentración de $5,67 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, fijamos los valores de pH de las disoluciones cargada y receptora a 3 y 1 respectivamente, y variamos la concentración de D2EHPA entre 20 y $50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Las pruebas en discontinuo se llevaron a cabo en tubos de vidrio provistos de tapón donde se mezclaban y agitaban hasta equilibrio cantidades iguales de disolución acuosa cargada y disolución orgánica (extracción del metal). La disolución orgánica era separada y puesta en contacto con la disolución acuosa receptora, procediéndose de forma similar (reextracción del metal).

VERIFICACIÓN DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA

Una vez comprobado el funcionamiento de los sistemas químicos de extracción y reextracción por separado, se verificó el funcionamiento simultáneo de ambos procesos en un sistema de membrana líquida, utilizando para ello un módulo de membrana de volumen cuyo diseño se muestra en la Figura III.1. La sencillez de manejo y las características que presentan este tipo de membranas líquidas las hacen idóneas para su utilización en pruebas preliminares. En este caso, se utilizó una disolución cargada que contenía $5,32 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Nd^{3+} , fuerza iónica, I, de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (NO_3Na) y pH 3.

Esta prueba fue realizada agitando simultáneamente las dos fases acuosas mediante un agitador magnético, y trabajando con el módulo cerrado y a una temperatura constante de $22\pm 1 \text{ C}$, para evitar pérdidas en el disolvente orgánico.

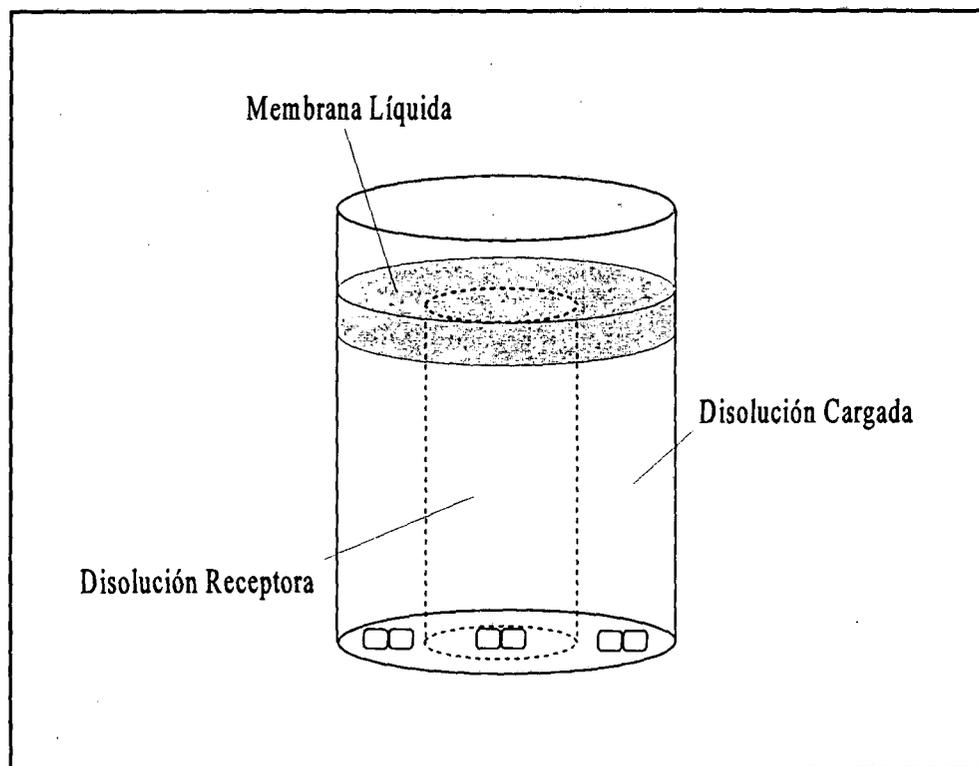


Figura III.1 Esquema de Membrana Líquida de Volumen

En la Figura III.1 puede observarse cómo, debido a la menor densidad del keroseno respecto al agua, la membrana líquida queda sobre las dos disoluciones acuosas, poniéndolas en contacto, lo que posibilita el transporte de lantánidos desde la disolución cargada, situada en el compartimento exterior, hasta la receptora, situada en el interior. Los volúmenes de los

compartimentos destinados a las disoluciones cargada y receptora son de 135 ml y 40 ml respectivamente, con lo que simultáneo a la separación, se realiza un proceso de concentración. El volumen de la membrana líquida fue de 20 ml.

ESTUDIO DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA SOPORTADA

Tras verificar el funcionamiento del sistema de membrana líquida, se continuó con el estudio de la configuración de ML soportada. Para la realización de este estudio fue utilizada una célula de permeabilidad para un sistema de membrana laminar de ventana circular, cuyo diseño puede observarse en la Figura III.2.

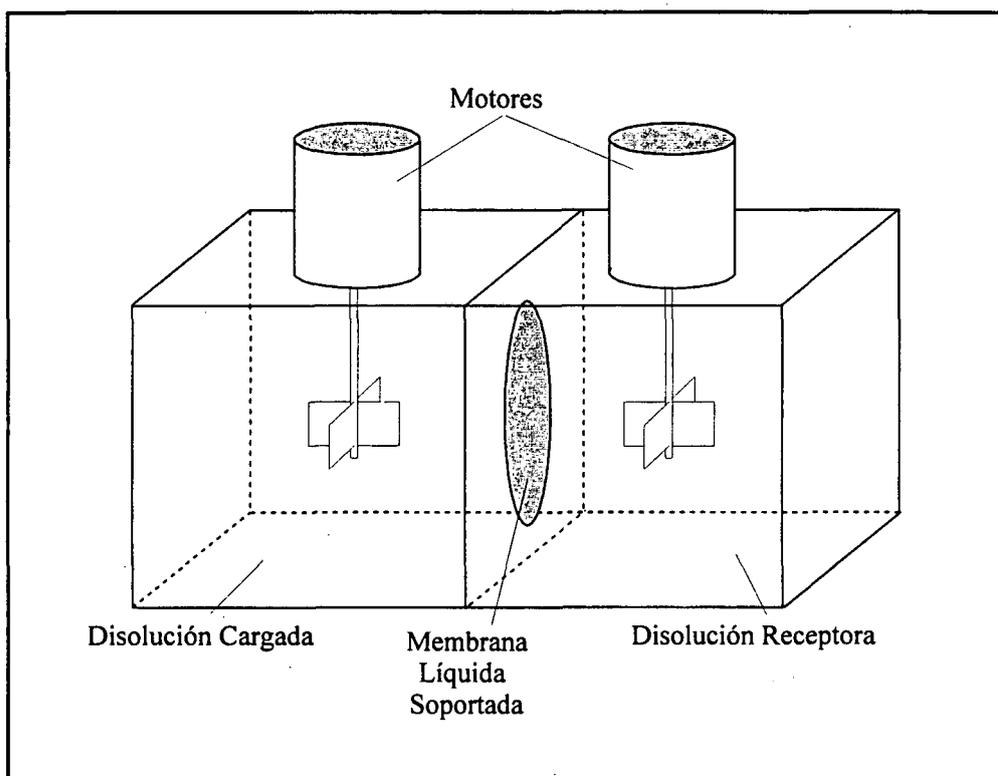


Figura III.2 Esquema de la Célula de Membrana Líquida Soportada de configuración laminar

En esta figura pueden observarse los dos compartimentos destinados a albergar las fases acuosas, separados por una ventana circular donde se coloca la membrana previamente impregnada. En nuestro caso, el soporte estaba fabricado con polidifluorovinilideno (PVDF),

con un tamaño medio de poro de $0,22 \mu\text{m}$, un grosor de $125 \mu\text{m}$ y una porosidad del 75% (especificaciones del fabricante).^[16]

Durante los experimentos de transporte, ambas fases acuosas son agitadas simultáneamente mediante dos motores incorporados al montaje, cada uno de los cuales lleva acoplada una pala fabricada con teflón.

En este paso del estudio, se eligieron dos elementos, el praseodimio y el neodimio, y se realizó el seguimiento de las variables que afectan al sistema de membrana líquida. Se estudiaron la velocidad de agitación (entre 350 y 1700 r.p.m.), la concentración del extractante (entre $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y $500 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) y el pH de la disolución cargada (entre 1 y 4,5). El hecho de elegir dos elementos consecutivos en la serie fue debido a que, debido a la semejanza de sus propiedades, los resultados podrían ser indicativos y punto de referencia para los objetivos de separación. Para llevar a cabo estos experimentos se utilizaron volúmenes de 200 ml de disoluciones cargadas con $4\text{-}5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Pr^{3+} o de Nd^{3+} , cuya acidez se reguló con HNO_3 o NaOH y su fuerza iónica se fijó a $I=0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, utilizando NO_3Na cuando fue necesario. En todos los casos la disolución receptora consistió en 200 ml de ácido nítrico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, manteniéndose por tanto constante la fuerza iónica de ambas disoluciones acuosas. Asimismo, las experiencias se realizaron a temperatura controlada de $23\pm 1 \text{ C}$.

El procedimiento de impregnación de la membrana fue también estudiado. Así, se hicieron comparaciones de los resultados obtenidos cuando la membrana fue sumergida durante unos minutos en la disolución orgánica, y finalmente durante un minuto en un baño de ultrasonidos, para asegurar su total impregnación, con aquellos obtenidos por un procedimiento de impregnación del soporte más rápido y sencillo mediante el simple goteo de la disolución orgánica sobre él, hasta su total impregnación. En todos los casos, y antes de ser colocado en la celda de permeabilidad, el soporte fue cuidadosamente tratado con papel absorbente para eliminar los restos de disolución orgánica existentes en su superficie.

Para confirmar la homogeneidad y comparabilidad de los resultados obtenidos, se estudió el efecto producido por soportes poliméricos de iguales características pero procedentes de distintas partidas de fabricación. La gran dispersión observada en los resultados nos condujo a realizar la reimpregnación de un mismo soporte en sucesivos experimentos. Para ello, tras

^[16] Catálogo de Laboratorio 1991, Millipore Corporation (1991)

una experiencia, el soporte fue limpiado con keroseno, secado y vuelto a impregnar. Cuando no fue utilizado, el soporte se conservó almacenado en keroseno. Un mismo soporte fue utilizado hasta en 50 ocasiones sin observar desviación significativa en los datos. Posteriormente, en el Capítulo V se tratará el estudio del envejecimiento del soporte con el tiempo de uso.

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) basado en la reacción colorimétrica de las tierras raras con el naranja de xilenol y el bromuro de cetilpiridinio, cuyo estudio se ha tratado en el capítulo anterior. En el caso de analizar la disolución cargada, la matriz de las disoluciones de calibrado consistió en $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de NaNO_3 y pH 3. Para la disolución receptora, fue de HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. En ambos casos, la totalidad de disoluciones de calibrado fueron previamente saturadas con keroseno.

Una vez realizado el estudio inicial para praseodimio y neodimio, la investigación se extendió a otros elementos representativos de los dos grupos de elementos lantánidos, esto es, los ligeros y los pesados. Para ello, se estudiaron, además de los ya indicados praseodimio y neodimio, el samario, europio, gadolinio, terbio, holmio, tulio y lutecio. El objetivo de este estudio es encontrar las condiciones óptimas para maximizar los factores de separación de los distintos elementos lantánidos entre sí. Con este fin, nos centramos primordialmente en el estudio de la dependencia de la permeabilidad de estos cationes con la acidez de la disolución cargada y la concentración de D2EHPA en la membrana líquida, que, como ya se ha mencionado son los dos parámetros fundamentales que controlan nuestro sistema de transporte.

A continuación se muestran y discuten los resultados más significativos obtenidos en los trabajos de separación de tierras raras con membranas líquidas soportadas laminares, que contienen al ácido di-(2-etilhexil) fosfórico como agente transportador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VERIFICACIÓN DEL SISTEMA QUÍMICO

El primer paso antes del inicio de los experimentos con membranas líquidas es comprobar el funcionamiento del sistema químico elegido. Para ello se hicieron ensayos que verificasen el funcionamiento de los procesos de extracción y reextracción en modo discontinuo. Se utilizaron una disolución cargada con $5,67 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Nd^{3+} , $I=0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (NO_3Na) y pH 2,78, y una disolución receptora de ácido nítrico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Como fase orgánica se empleó en todos los casos una disolución de D2EHPA en keroseno, variando la concentración del extractante para cada ensayo, utilizándose los valores de 20, 30, 40 y $50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. En todos los casos, tras tres horas de agitación, tanto para la extracción como para la posterior reextracción, se observó que todos los procesos fueron totales, verificándose así el adecuado funcionamiento del sistema químico que será utilizado en los sistemas de membrana líquida.

CONCEPTO DE PERMEABILIDAD

Los procesos de transferencia de especies químicas a través de membranas líquidas, conllevan una cuantificación del transporte realizado para evaluar así la eficacia de dicho proceso. Esta cuantificación se realiza mediante la evaluación del flujo de materia, J , que tiene lugar a través de la membrana líquida durante un período de tiempo determinado. Definimos este flujo a través de una membrana líquida como:^[17]

$$J = \frac{d[M]_f}{dt} \cdot \frac{V_f}{Q} \quad (1)$$

donde $[M]_f$ representa la concentración del metal en la disolución cargada, V_f el volumen de la misma y Q el área efectiva de la membrana (área total corregida para la porosidad).

Dicho flujo de materia puede ser expresado como tal, o bien mediante parámetros relacionados con él, como es el caso de la permeabilidad, P , que se define como el cociente

[17] Danesi, P.R., *Sep. Sci. Technol.*, 19(11&12), 857 (1984-85)

entre el flujo y la concentración de la especie de interés en la disolución cargada. Esto

es: $P = \frac{J}{[M]_f}$. Si sustituimos esta expresión en (1), llegamos a:

$$P = - \frac{1}{[M]_f} \cdot \frac{d[M]_f}{dt} \cdot \frac{V_f}{Q} \quad (2)$$

y por integración de esta última expresión obtenemos:

$$- \ln [M]_f = \frac{Q}{V_f} \cdot P \cdot t - \ln [M]_{f,0} \quad (3)$$

Así pues, si representamos la variación del $-\ln [M]_f$ con el tiempo, obtenemos una relación lineal, a partir de cuya pendiente puede ser obtenida la permeabilidad (que vendrá dada en unidades de $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$) para cada uno de nuestros procesos de transporte. La permeabilidad ha sido el parámetro elegido en nuestro trabajo para cuantificar la eficiencia del transporte de tierras raras a través de membranas líquidas soportadas.

VERIFICACIÓN DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA

Tras las pruebas en discontinuo realizadas, el primer paso de un estudio de separación de cualquier especie química mediante membranas líquidas, debe consistir en la verificación del funcionamiento de los procesos de extracción y reextracción en un sólo paso. Para ello, suele elegirse una configuración de membrana líquida que proporcione la sencillez de manejo necesaria para un estudio preliminar como este. En nuestro caso se utilizó el módulo de membrana de volumen que se mostró en la Figura III.1. En este experimento se utilizaron las condiciones experimentales recogidas en la Tabla III.1.

El experimento se realizó con agitación simultánea en ambas fases acuosas mediante un agitador magnético. La concentración de Nd^{3+} fue monitorizada en ambas disoluciones acuosas mediante la periódica determinación colorimétrica utilizando para ello el sistema FIA estudiado en el capítulo anterior, y que es mostrado en la Figura II.4.

Tabla III.1. Condiciones usadas en la experiencia de Membrana Líquida de Volumen

<u>Solución Cargada</u>	<u>Membrana</u>	<u>Solución Receptora</u>
V=135 ml	V=20 ml	V=42 ml
5,32 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Nd ³⁺	25 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ D2EHPA	0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO ₃
I=0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (NO ₃ Na)	Keroseno	
pH 3		

El tiempo transcurrido durante el experimento para la determinación de la permeabilidad fue de 90 minutos. Si además tenemos en cuenta que el área de la membrana (una corona circular en este caso) era de 24,12 cm², el valor para el coeficiente de permeabilidad resultó ser $P=0,0140 \pm 0,0001 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tras prolongar el tiempo del experimento hasta 4 horas, la extracción fue del 51,85%, mientras que la reextracción alcanzó un valor del 21,22%. La diferencia entre estos dos valores se explica por el gran volumen de fase orgánica con el que contamos, y que retiene temporalmente al ión metálico que se transporta.

ESTUDIO DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA SOPORTADA

Una vez verificado el sistema de membrana líquida mediante los resultados obtenidos con la membrana líquida de volumen, se procedió al estudio del sistema de membrana líquida soportada, utilizando para ello una célula de membrana laminar cuyo diseño se muestra en la Figura III.3. Para ello, se tomaron en principio dos elementos de similares características como son el praseodimio y el neodimio, estudiándose de forma sistemática en ambos casos, la influencia que sobre su permeación a través de la membrana líquida soportada ejercen los parámetros que controlan su funcionamiento, como son la velocidad de agitación de las disoluciones acuosas, la concentración del extractante en la membrana y la acidez de la disolución cargada. Los resultados se evaluaron en función de las variaciones de permeabilidad en un período de tiempo de 60 minutos. Los resultados obtenidos son los mostrados a continuación:

a) Velocidad de Agitación

Mediante la regulación de la fuente de alimentación de los motores acoplados en la celda de permeación, podemos variar su velocidad de giro, y por tanto la velocidad de agitación en ambas disoluciones acuosas. En nuestro caso hemos elegido la opción de fijar una misma velocidad de agitación en ambas fases para que la presión ejercida sobre la membrana sea igual por ambos lados y este factor no contribuya a distorsionar los resultados de permeación.

Para este estudio, y tanto para el Pr^{3+} como para el Nd^{3+} , se fijó la acidez de la disolución cargada a un valor de pH 3, siendo las concentraciones iniciales utilizadas $4,40 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y $4,61 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ respectivamente. Al igual que en todos los experimentos que seguirán, la fuerza iónica de ambas disoluciones acuosas se fijó a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Respecto a la membrana líquida, se utilizó una concentración de D2EHPA de $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ en keroseno.

Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura III.3, en la cual puede observarse como ambos elementos presentan un comportamiento prácticamente idéntico, experimentándose un incremento en la permeabilidad conforme aumenta la velocidad de agitación de las disoluciones acuosas. Esto ocurre hasta que, para un valor ligeramente superior a las 1200 r.p.m., se observa una estabilización de la permeabilidad tanto de Pr^{3+} como de Nd^{3+} , siendo ésta independiente de la velocidad de agitación. Esto se interpreta como que, para estos valores de agitación, se ha minimizado y reducido a un valor constante la capa de difusión formada en cada una de las interfases de la membrana con las disoluciones acuosas,^[17] dependiendo el transporte tan solo de las reacciones interfaciales y de la difusión de las especies formadas a través de la disolución orgánica contenida en los poros de la membrana. Trabajando en esta zona, conseguiremos además minimizar el efecto que pudiera producirse por pequeñas fluctuaciones en la velocidad de los motores que producen la agitación.

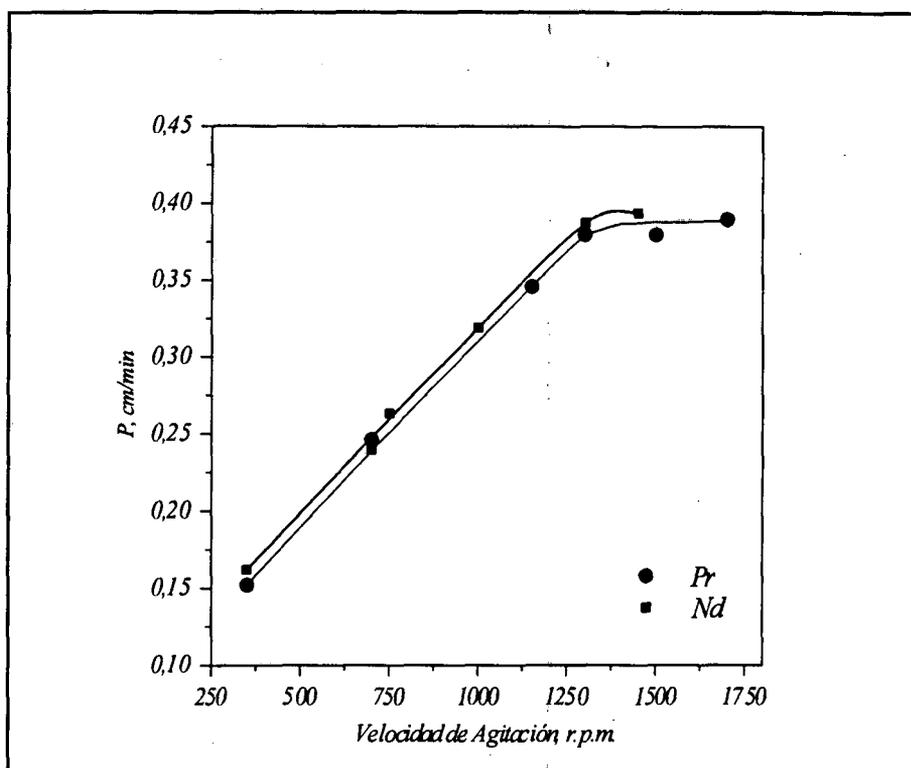


Figura III.3 Variación de la permeabilidad de Pr^{3+} y Nd^{3+} con la velocidad de agitación

b) Concentración de Extractante

En este caso se varió la concentración de D2EHPA entre los valores de 0 y $500 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Las disoluciones cargadas tenían una concentración del ión lantánido de $4,40 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ para el caso del Pr^{3+} y de $4,43 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ para el Nd^{3+} . El resto de condiciones fueron idénticas a las utilizadas en el estudio de la velocidad de agitación.

En la Figura III.4, podemos observar, tomando como ejemplo el neodimio, la verificación del transporte facilitado que se produce a través de la membrana. Para ello, se compara la disminución de la concentración de neodimio en la fase cargada a dos concentraciones distintas de D2EHPA en la membrana líquida, con un experimento blanco, esto es, impregnando la membrana tan solo con keroseno, y para el cual, como se observa, no se produce el transporte de Nd^{3+} .

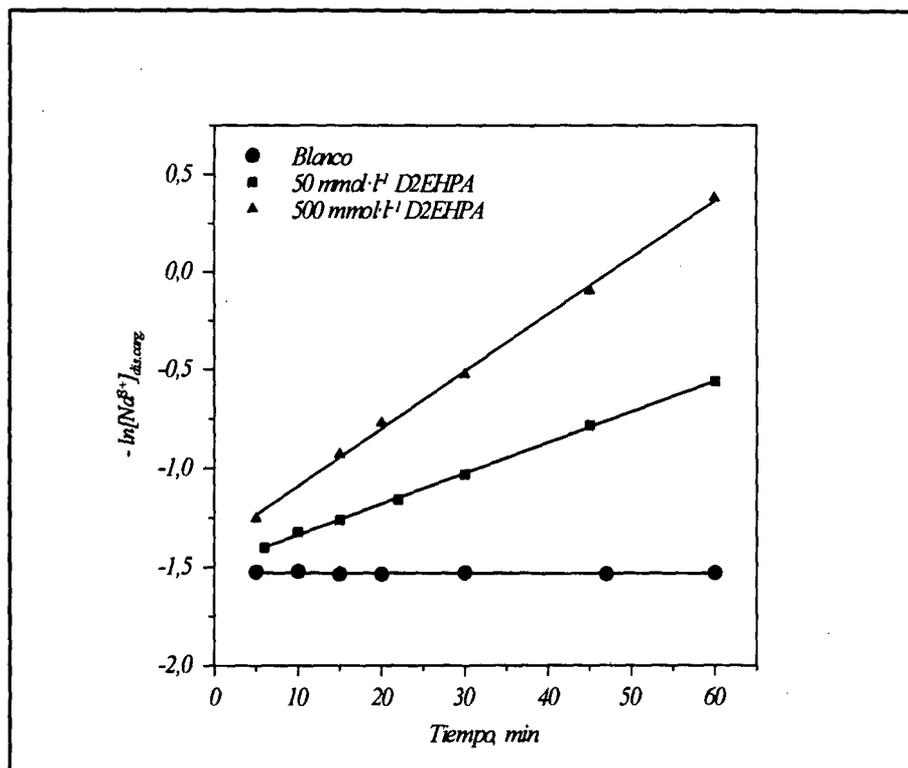


Figura III.4 Variación de la concentración de Nd^{3+} en la disolución cargada con el tiempo, para distintas concentraciones de D2EHPA.

La permeación de los cationes lantánidos, Pr^{3+} y Nd^{3+} , se ve favorecida con el aumento de la concentración de extractante en la membrana líquida, como puede observarse en la Figura III.5. Dicho aumento es muy acentuado para concentraciones bajas de D2EHPA, y se modera para los valores más altos del estudio, atribuyéndose este efecto a la menor difusión de las especies formadas en fase orgánica, debido a la mayor viscosidad de la membrana líquida.

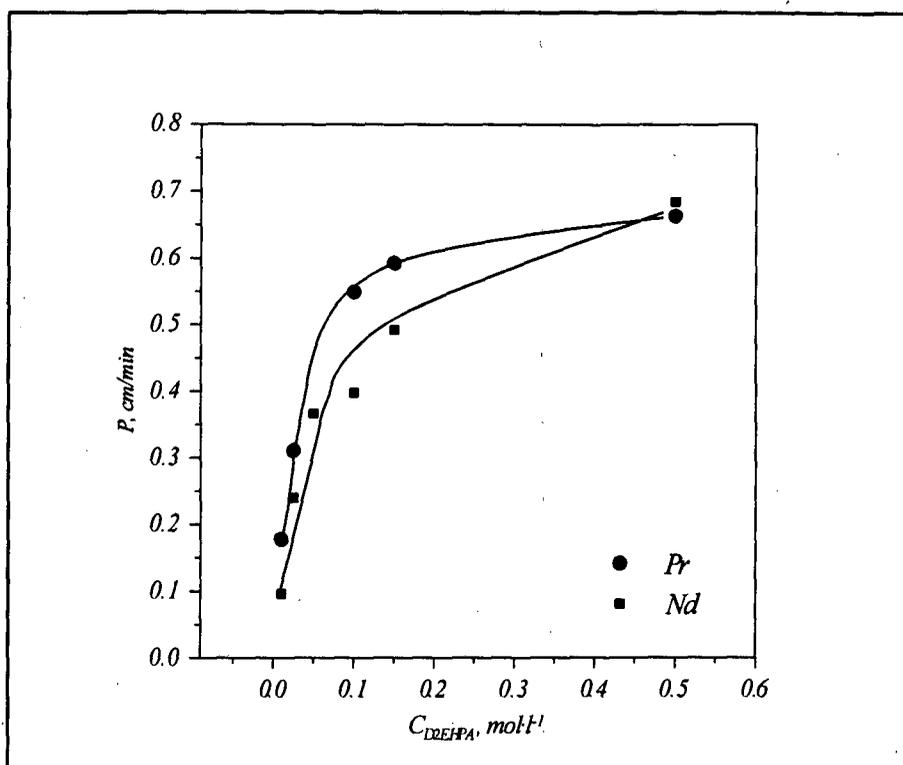


Figura III.5 Variación de la Permeabilidad de Pr^{3+} y Nd^{3+} con la concentración de extractante

c) Acidez de la Disolución Cargada

El estudio de la influencia del pH de la disolución cargada sobre la permeabilidad del Pr^{3+} y del Nd^{3+} se llevó a cabo utilizando disoluciones que contenían a los iones lantánidos en una concentración inicial de $4,40 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y $4,61 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ respectivamente. La concentración de D2EHPA en la membrana líquida fue de $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ en keroseno.

Los resultados obtenidos para ambos metales se recogen en la Figura III.6. En ella puede observarse como, de nuevo y como cabía esperar, el comportamiento de ambos metales es muy parecido. Podemos observar cómo, una disminución de la concentración de protones en la disolución cargada, provoca un aumento en la permeabilidad debido a la menor competencia que los protones ejercen con los cationes lantánidos frente al D2EHPA, y por tanto, la mayor facilidad para que éste forme complejos en la fase orgánica con los lantánidos.

En contra de lo esperado, al seguir aumentando el pH de la disolución cargada, la permeabilidad, tras alcanzar un máximo en la zona de pH 2,5-3, experimenta un pronunciado descenso. Los valores de pH de trabajo hacen eliminar la idea de una posible precipitación

de los hidroxocomplejos, pues esta no se produce hasta valores de pH cercanos a 6.^[18] Este comportamiento coincide con el observado por Hirashima y colaboradores en medio cloruro.^[13] En este trabajo no se explica dicho comportamiento, aunque se comenta la aparición de una sustancia de aspecto gelatinoso en la interfase membrana-disolución cargada. El hecho de que en nuestro caso también nos haya aparecido dicha sustancia nos hace pensar en la posibilidad de la formación de una nueva especie química, entre los cationes lantánidos y el D2EHPA, a partir de la zona de pH de 2,5-3, la cual precipita en la membrana. La comprobación de esta hipótesis será desarrollada posteriormente en el Capítulo IV, mediante la realización de estudios de especiación de los cationes lantánidos en fase orgánica.

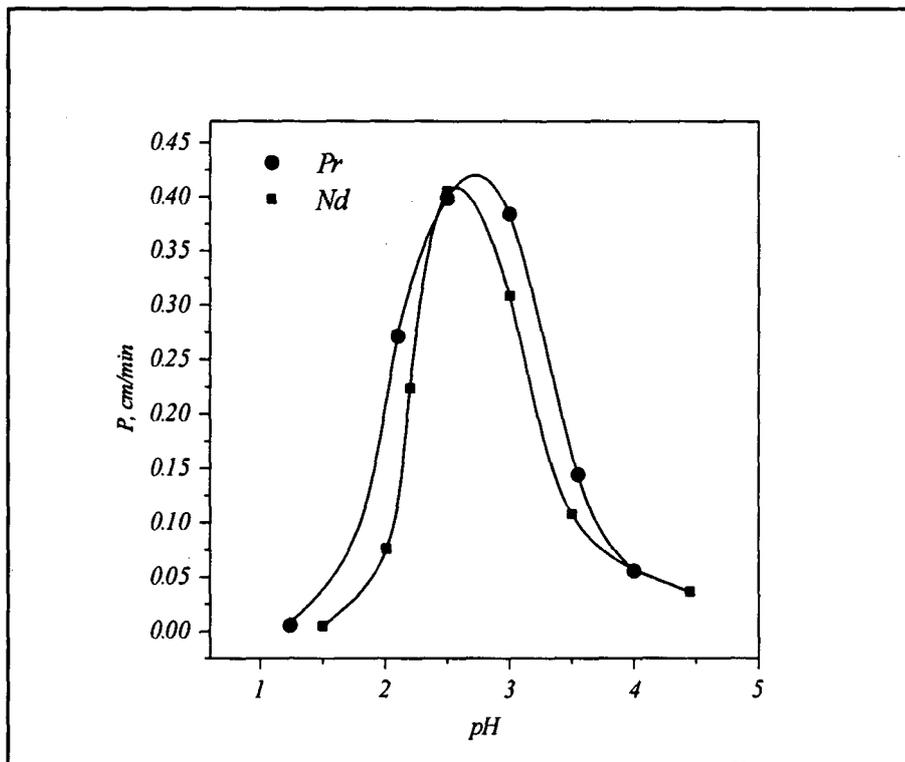


Figura III.6 Variación de la Permeabilidad de Pr^{3+} y Nd^{3+} con la acidez de la disolución cargada

Como ya se ha indicado anteriormente, la gran dispersión de resultados que se obtienen cuando se utilizan membranas procedentes de distintas partidas, nos lleva a realizar cada uno de los estudios con un mismo soporte. Para ello, tras cada uno de los experimentos, el soporte

^[18] Kragten, J., "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution", p. 497, E. Horwood, Chichester (1978)

es lavado con keroseno y secado antes de la siguiente reimpregnación. En la Figura III.7 se muestran los resultados de permeabilidad obtenidos con un mismo soporte reimpregnado antes de cada experimento. La impregnación se realizó, indistintamente, sumergiendo el soporte en la disolución orgánica durante 15 minutos (el último de los cuales se introdujo en un baño de ultrasonidos), o mediante goteo de la disolución orgánica sobre él hasta su total impregnación. En ambos casos, el soporte fue cuidadosamente secado antes de ser colocado en la celda de permeación para eliminar restos de disolución orgánica.

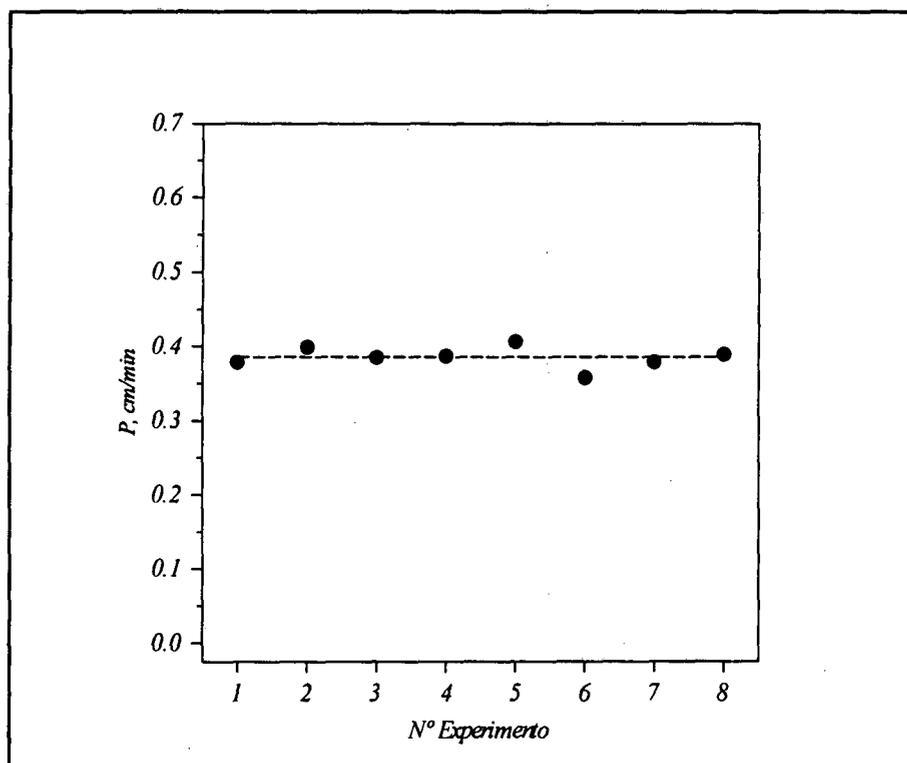


Figura III.7 Reproducibilidad de la Permeabilidad de Nd^{3+} para sucesivas reimpregnaciones de un mismo soporte

Las medidas se llevaron a cabo utilizando una disolución cargada con $4,61 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Nd^{3+} y pH 3. La concentración de D2EHPA en la membrana líquida fue de $25 \text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, y la velocidad de agitación, de 1300 r.p.m. en ambas disoluciones acuosas.

De los resultados mostrados se desprenden dos conclusiones, en primer lugar, utilizando sucesivas reimpregnaciones de un mismo soporte se consigue una buena reproducibilidad en los resultados. En este caso, la permeabilidad media fue de $0,386 \text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, y la desviación estándar resultó ser de $\pm 0,008$ (calculada como $\sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$).

Como segunda conclusión, se observa como el soporte es totalmente impregnado mediante un método sencillo como es el goteo, no siendo necesario utilizar métodos más largos o complicados.

Una vez realizado el estudio del comportamiento del sistema para praseodimio y neodimio, pasamos a estudiar otros elementos que resultasen representativos de toda la serie. Dados los resultados obtenidos hasta el momento, nos centramos en el estudio de la influencia que sobre la permeabilidad ejercen la concentración de D2EHPA en la membrana líquida y la acidez de la disolución acuosa cargada.

Durante estos estudios, los coeficientes de permeabilidad fueron calculados para períodos de tiempo de 30 minutos, en lugar de los 60 utilizados anteriormente. La buena linealidad obtenida en los resultados nos permite hacer esta reducción sin distorsionar el estudio, y así, un mismo soporte puede ser reimpregnado en mayor número de ocasiones, con lo que obtendremos resultados más representativos.

Antes de iniciar el estudio, debíamos realizar la verificación de que la velocidad de agitación seleccionada para los elementos lantánidos ligeros, 1300 r.p.m., también era la idónea para los más pesados. Para ello, realizamos varios experimentos de permeación sobre una disolución cargada con $4,64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Gd^{3+} y pH 3, variando la velocidad de agitación de las disoluciones acuosas. El comportamiento observado fue idéntico al anteriormente indicado para Pr^{3+} y Nd^{3+} , observándose un aumento de la permeabilidad con la velocidad de agitación, hasta llegar a las 1200-1250 r.p.m.. A partir de esta zona, el transporte de Gd^{3+} a través de la membrana resulta ser independiente de la velocidad de agitación. Por tanto, se concluye que el uso de una velocidad de agitación de 1300 r.p.m. es correcto para todos los elementos lantánidos.

En la Figura III.8 se muestra la variación de la permeabilidad de diversos lantánidos con la concentración de D2EHPA en la membrana líquida. En todos los casos, la concentración inicial de los iones lantánidos fue de $4,2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, siendo la acidez de la disolución cargada la óptima encontrada para cada uno de los elementos, y la fuerza iónica $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Igual que en el resto de experimentos, la disolución receptora fue ácido nítrico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

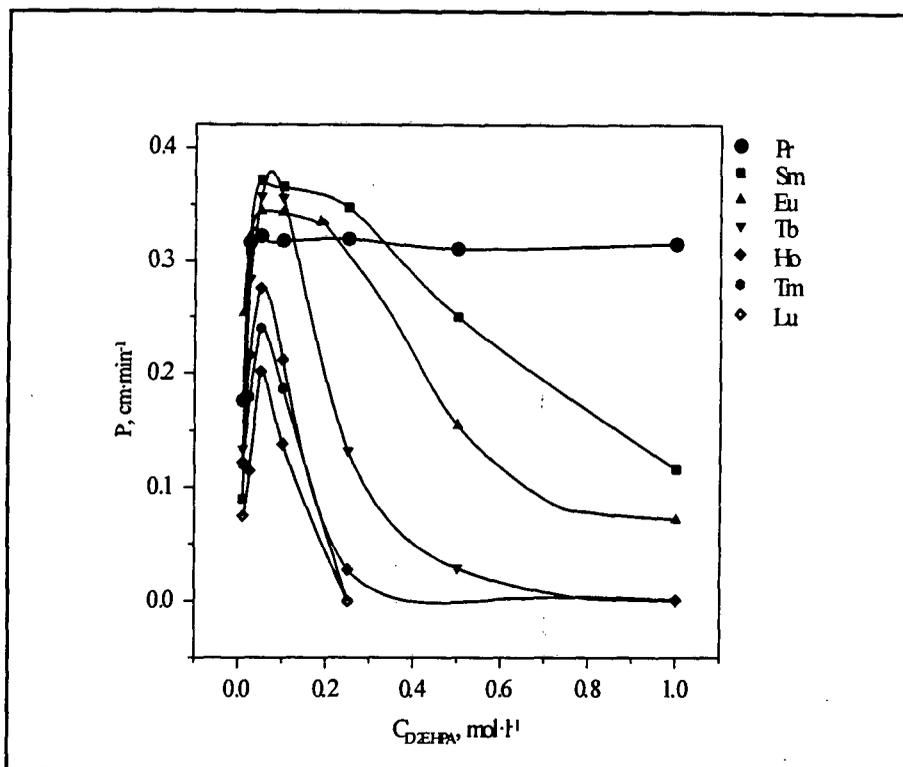


Figura III. 8 Variación de la Permeabilidad con la concentración de D2EHPA

Como se observa, la permeabilidad de los lantánidos aumenta rápidamente con la concentración de D2EHPA, alcanzándose un máximo alrededor de $50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ para todos los elementos estudiados. Los elementos ligeros presentan mayor coeficiente de permeabilidad que los pesados. Además, el descenso de permeabilidad al aumentar la concentración del transportador en la membrana líquida se hace más acentuado conforme aumenta el número atómico del elemento a transportar. Así, al aumentar la concentración de D2EHPA, los elementos son paulatinamente retenidos en la membrana líquida según un orden decreciente de sus números atómicos. En el caso del Pr^{3+} también se observó un descenso en la permeabilidad para concentraciones de D2EHPA superiores a $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Como puede observarse en la Figura III.8, las mayores diferencias entre las permeabilidades de los diferentes lantánidos entre sí se aprecian para altas concentraciones de D2EHPA. Para intentar explotar este hecho, realizamos el estudio de la influencia de la acidez de la disolución cargada para un valor de D2EHPA dentro de este rango, como es $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. El resto de condiciones fueron idénticas a las indicadas para la Figura III.8. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura III.9, en la cual se observa la notable diferencia entre las permeabilidades de los lantánidos ligeros y la de un lantánido pesado como es el holmio, el

cual no permea a través de la membrana para estas condiciones. En concordancia con los resultados mostrados en la Figura III.8 los elementos posteriores al holmio, como son tulio o lutecio, no son transportados en estas condiciones.

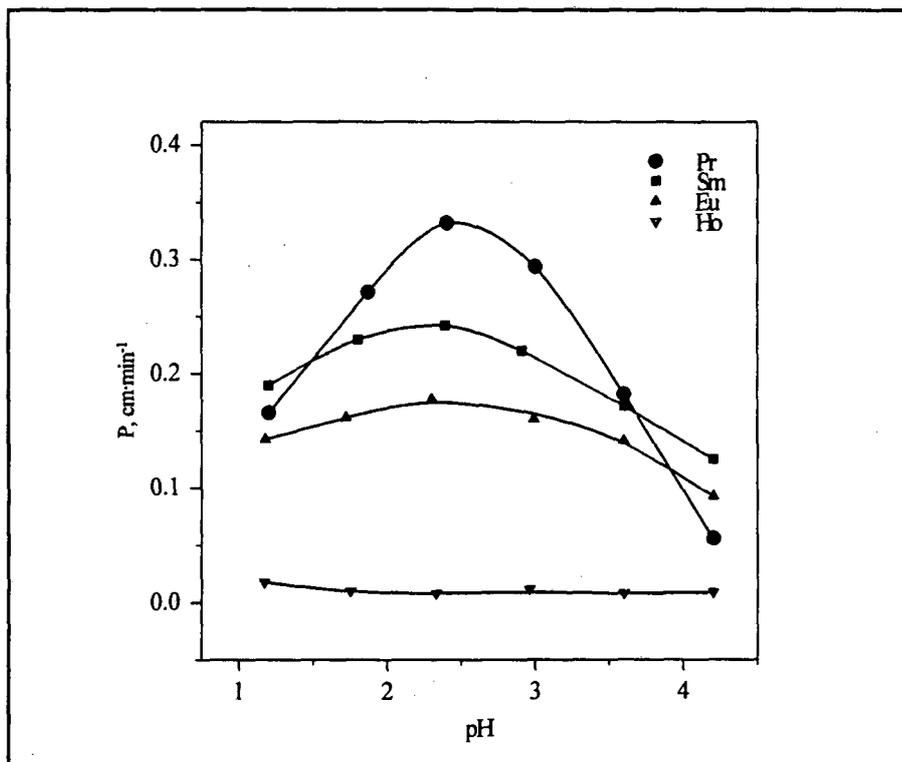


Figura III.9 Variación de la permeabilidad con la acidez de la disolución cargada, para una membrana líquida conteniendo D2EHPA $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

La razón de la no permeación de los lantánidos pesados a través de nuestra membrana líquida se fundamenta en el proceso de reextracción, ya que, al avanzar en la serie, los elementos lantánidos van formando complejos más estables con el D2EHPA que necesitan una mayor concentración de protones para ser desplazados. Este hecho ha sido comprobado mediante pruebas de extracción líquido-líquido, tomando el praseodimio y el holmio como ejemplos ilustrativos. Para ello, se tomaron sendas disoluciones de D2EHPA $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ en keroseno, las cuales fueron cargadas con $4,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Pr^{3+} y de Ho^{3+} respectivamente. De estas disoluciones cargadas, se tomaron distintas alícuotas, que fueron puestas en contacto con disoluciones acuosas conteniendo HNO_3 en las concentraciones de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tras alcanzar el equilibrio mediante agitación, las muestras

fueron analizadas mediante ICP-AES y se calculó el porcentaje de reextracción en cada caso, mostrándose estos resultados en la Figura III.10.

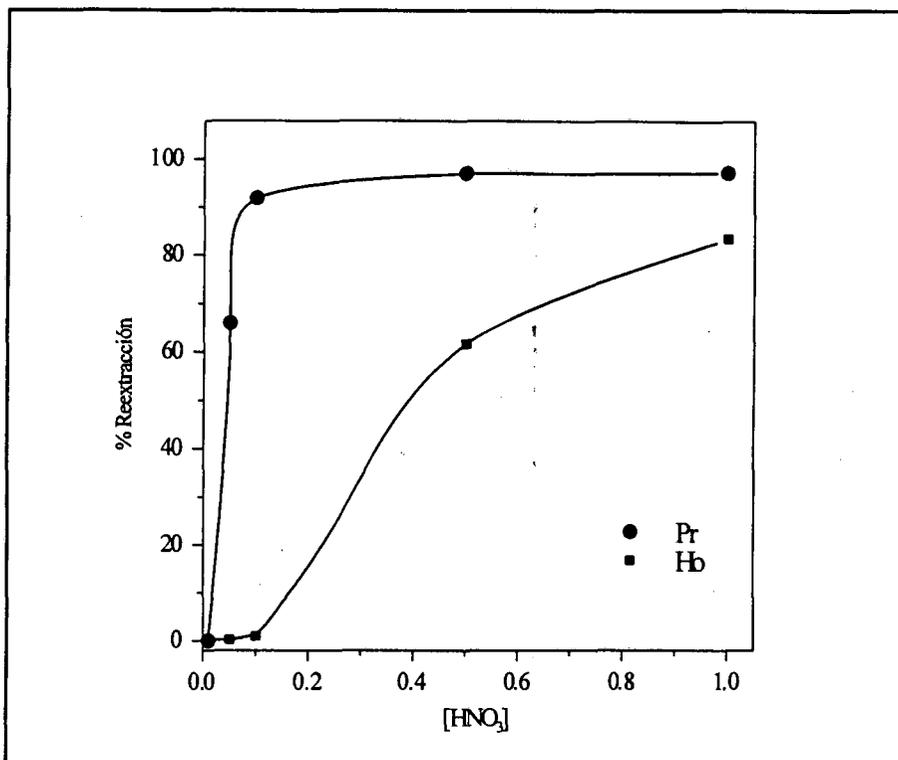


Figura III.10 Reextracción de Pr³⁺ y Ho³⁺ en función de la concentración de HNO₃

Como puede observarse, para la concentración de ácido nítrico utilizada en el sistema de membrana líquida, esto es, 0,1 mol·l⁻¹, la reextracción es prácticamente total para el Pr³⁺, mientras que el Ho³⁺ queda retenido en la disolución orgánica. Cabe esperar que, aumentando la concentración de ácido en la disolución receptora, se aumentaría la permeabilidad de los lantánidos pesados.

Además de la clara diferenciación entre los lantánidos ligeros y los pesados, en la Figura III.9 también se observa como, en estas condiciones, comienza a haber notables diferencias entre las permeabilidades de los lantánidos ligeros entre sí, lo cual posibilitaría su separación individual. No ocurre lo mismo para los elementos más pesados cuando se trabaja en estas condiciones. Para intentar concretar aún más las condiciones de separación, repetimos el estudio de la influencia de la acidez de la disolución cargada para otra concentración de

D2EHPA en la membrana. Así, la Figura III.11 muestra los resultados obtenidos cuando la membrana líquida contenía D2EHPA $50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

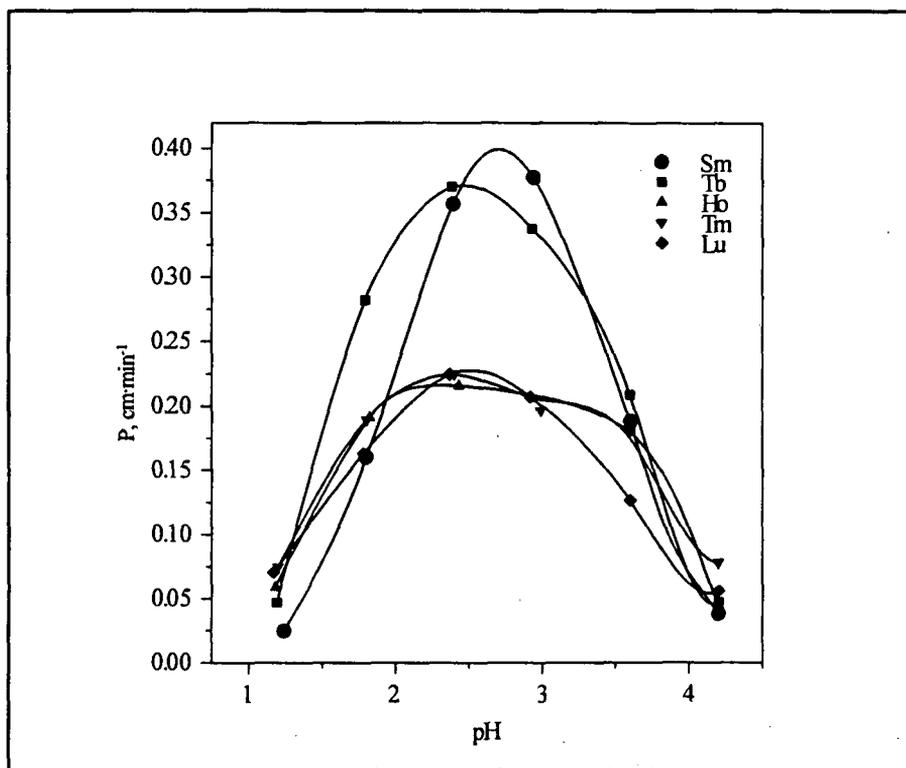


Figura III.11 Variación de la Permeabilidad con la acidez de la disolución cargada, para una membrana líquida conteniendo D2EHPA $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

En esta ocasión se observa cierta permeabilidad para los elementos lantánidos pesados, alguno de los cuales se empieza a diferenciar. Así, por ejemplo, el terbio presenta una permeabilidad claramente superior a la del resto de los elementos pesados, apareciendo junto a elementos ligeros como el samario. De este modo, si previamente se han separado los lantánidos ligeros utilizando, p.e., una membrana líquida conteniendo $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de D2EHPA, en las condiciones actuales pueden aislarse individualmente los primeros lantánidos pesados, como el terbio.

Como conclusión de los resultados mostrados, la correcta elección de las condiciones químicas a utilizar, dirigidas a la concentración de D2EHPA y la acidez de la disolución acuosa cargada, nos permitirá realizar la separación individual de la totalidad de los elementos lantánidos mediante la técnica de membranas líquidas soportadas. Aunque en este trabajo no ha sido recogido su estudio, otro parámetro que, como se ha comentado, puede contribuir

notablemente a este fin, es la variación de la concentración de ácido nítrico a utilizar como disolución receptora.

Por último, cabe destacar un hecho importante, como es el comportamiento mostrado por lo elementos lantánidos cuando se estudió la variación de su permeabilidad a través de la MLS en función del pH (ver Figuras III.9 y III.11). Como se observa, los elementos presentan un máximo de permeabilidad para un valor de pH cercano a 2,5, y posteriormente disminuye hasta hacerse nula a pH cercano a 4. Dicho comportamiento se opone al observado en la extracción líquido-líquido de los elementos lantánidos,^[19] para la cual, la extracción aumenta continuamente con el pH de la disolución acuosa. Como veremos en el Capítulo IV, la explicación al diferente comportamiento observado en las membranas líquidas, se debe a la formación de dos especies distintas entre el D2EHPA y los cationes lantánidos. Una de ellas, que podemos representar en general como $\text{LnA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ (donde Ln representa al elemento lantánido en cuestión y HA al D2EHPA), aparece precisamente en el intervalo de pH en el cual los lantánidos se transportan a través de las MLSs, lo cual hace pensar que es la responsable del transporte.

La segunda de las especies existentes, es formada muy posiblemente a partir de la primera. El hecho de encontrarnos ante un proceso cinético provoca que esta segunda especie no llegue a formarse, pues la primera especie indicada es transportada a través de la membrana inmediatamente después de formarse.

En el capítulo siguiente veremos más a fondo los estudios realizados sobre la extracción líquido-líquido de tierras raras en medio nitrato con D2EHPA, los cuales nos han permitido llegar a estas conclusiones.

^[19] Preston, J.S. and du Preez, A.C., Report M378, Mintek, South Africa (1988)

CAPÍTULO IV

ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN DE LANTÁNIDOS ENTRE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATO Y DISOLUCIONES DE ÁCIDO DI-2-(ETILHEXIL) FOSFÓRICO (D2EHPA) EN KEROSENO

INTRODUCCIÓN

Cuando se aborda el estudio de un sistema químico en disolución, un aspecto de interés es siempre el conocimiento de las distintas especies químicas existentes en el mismo, y que caracterizan su comportamiento. Son los llamados estudios de *Especiación*, los cuales abarcan diversos aspectos, como pueden ser, reconocer los distintos estados de oxidación en los que puede aparecer una especie química en una muestra, identificar las distintas especies formadas mediante las posibles combinaciones entre los reactivos, determinar la estabilidad de estas especies, etc.

La realización de estos estudios se ha abordado desde dos estrategias distintas que también implican dos metodologías distintas. Estas estrategias se dirigen, bien al conocimiento de todas las especies químicas de un sistema en equilibrio, bien a la determinación de aquellas especies que sean lo suficientemente estables para soportar, sin sufrir modificaciones, etapas de separación para su posterior identificación. Las metodologías utilizadas, por tanto, serán

distintas. Así, en el primer caso, se trata de obtener información del sistema sin necesidad de separar las especies en equilibrio, determinando, a partir de esta información, la estequiometría y estabilidad de dichas especies.^[1]

En el segundo caso, el estudio requiere, según hemos dicho, dos etapas, una primera de separación de las distintas especies, y una segunda de identificación. La primera de ellas suele realizarse mediante técnicas cromatográficas, extracción líquido-líquido, resinas quelatantes, etc. La etapa de identificación permite utilizar toda la amplia gama de técnicas disponibles hoy en día. La elección dependerá en cada caso de la especie a analizar, medio utilizado, etc.^[2]

En el caso de los elementos lantánidos, salvo las excepciones de cerio y europio, la práctica totalidad de las especies formadas contienen al ión lantánido en su forma trivalente. Así pues, el interés se centra en determinar las especies que forman en su interacción con diferentes ligandos en distintas condiciones. En los procesos de separación de estos elementos, una de las técnicas que más extensamente se ha utilizado es la extracción líquido-líquido,^[3] técnica anteriormente introducida en esta memoria.

Dentro de las técnicas de extracción líquido-líquido, podemos encontrar dos procedimientos de trabajo distintos. Por un lado, la *extracción líquido-líquido en discontinuo*, en la cual se toman porciones de las disoluciones acuosa (conteniendo la especie a separar) y orgánica (conteniendo el extractante), y se agitan conjuntamente hasta alcanzar el equilibrio. A continuación, y tras una separación de fases, se determina el reparto de la especie de interés entre las dos disoluciones utilizadas. Este proceso se realiza para distintos valores de las variables químicas que intervienen en el sistema, mediante la utilización de distintas condiciones en cada uno de los experimentos, consiguiéndose así la información experimental que nos determinará el modelo de comportamiento.

Por otro lado, se conoce la utilización de procedimientos de estudio *en continuo*, entre los que destaca el de valoración en dos fases,^[4] consiste en poner en contacto las dos disoluciones

[1] Biederman, G. and Sillén, L.G., *Arkiv Kemi.*, **5**, 435 (1953)

[2] Documentación del *I Simposium sobre Técnicas de Especiación en Análisis Medioambiental*, Universidad de Huelva (1994)

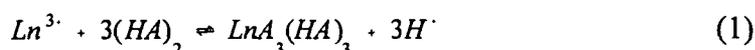
[3] Nash, K.L., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11(4)**, 729 (1993)

[4] Högfeldt, E., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 610 (1952)

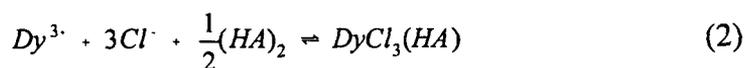
inmiscibles utilizadas y simultáneamente a la agitación, llevar a cabo una variación sistemática *in situ* de los parámetros que determinan el sistema, lo que nos proporcionará nuestro conjunto de datos (concentración de reactivos, pH, etc.). En este caso, se obtiene una sucesión de medidas tras alcanzar el equilibrio en cada modificación (adición) del parámetro en estudio. Repitiendo este procedimiento para los distintos parámetros, se obtiene el conjunto total de datos para su posterior análisis.

Como ya vimos en el Capítulo I, son numerosos los extractantes aplicables a la separación de tierras raras. De entre ellos, uno de los que proporcionan mejores resultados es, como ya sabemos, el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA),^[5] el cual ha sido estudiado en una gran diversidad de condiciones químicas.

En la práctica totalidad de los trabajos realizados hasta la fecha, se asume la existencia de una sola especie en fase orgánica entre el D2EHPA y los iones lantánidos,^[5,6] la formada mediante el siguiente equilibrio:



donde Ln^{3+} representa al ión lantánido, y HA al D2EHPA, ácido que, como sabemos, aparece en forma dimérica en disolución orgánica.^[7] A pesar de que la idea de una sola especie resulte mayoritariamente aceptada, hay autores que han indicado la posibilidad de encontrar otras especies diferentes a la arriba indicada. Así, para el caso de la extracción de Dy^{3+} en medio cloruro, T. Sato^[8] apunta la existencia, además de la ya conocida, de una especie diferente para valores de acidez altos (por encima de $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Dicha especie se formaría, no por intercambio catiónico, sino por un proceso de solvatación como el descrito a continuación:



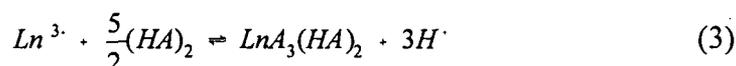
[5] Preston, J.S. and du Preez, A.C., Report M378, Mintek, South Africa (1988)

[6] Preston, J.S. and du Preez, A.C., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**(2), 237 (1991)

[7] Kolarik, Z., in Markus, Y., Editor, *Solvent Extraction Reviews*, Vol. 1, p. 1, Marcel Dekker, New York (1971)

[8] Sato, T., *Hydrometallurgy*, **22**, 121 (1989)

De un modo similar, Lundqvist y colaboradores^[9] postulan la existencia en fase orgánica de una especie similar a la indicada en la ecuación (1), pero con una de las moléculas de D2EHPA en forma monomérica:



En otros casos, se ha indicado la posible existencia de especies formadas por los lantánidos y el D2EHPA en disolución acuosa. Este es el caso del trabajo de Aguilar y Liem^[10] para la extracción de Eu^{3+} en medio perclorato, en el cual, además de la especie mayoritaria $\text{EuA}_3(\text{HA})_3$, se indica la existencia de la especie EuA_2^+ en la fase acuosa.

De los datos examinados para el sistema de extracción lantánidos-D2EHPA, se desprende la formación mayoritaria de la especie $\text{LnA}_3(\text{HA})_3$, aunque, dependiendo del medio y las condiciones utilizadas (pH, concentración de metal, concentración de D2EHPA y disolvente orgánico), es muy posible la formación de otras especies.

En los trabajos realizados sobre separación de tierras raras con D2EHPA mediante membranas líquidas soportadas, recogidos en el Capítulo III de esta memoria, se indicó la posible formación de diferentes especies en los sistemas $\text{Ln}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-D2EHPA}$, dependiendo de la acidez de la disolución acuosa cargada. La realización de estudios de extracción líquido-líquido nos permitirá un mayor conocimiento del sistema químico empleado en el desarrollo de los sistemas de separación descrito en esta memoria, y así explicar los fenómenos que tienen lugar en los procesos de transporte selectivo mediante membranas líquidas soportadas.

^[9] Lundqvist, R., Lu, J.F. and Svantesson, I., *Acta Chem. Scand.*, A 37, 743 (1983)

^[10] Aguilar, M. and Liem, D.H., *Acta Chem. Scand.*, A 30, 313 (1976)

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS

- Nitrato de Praseodimio(III) ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$), Sólido P, Fluka AG (Suiza).
- Óxido de Holmio(III) (Ho_2O_3), Sólido PA, Fluka AG (Suiza).
- Naranja de Xilenol, sal tetrasódica ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$): Sólido, PA, Fluka AG (Suiza).
- Bromuro de cetilpiridinio, monohidratado ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$): Sólido, P, Lachema (República Checa).
- Nitrato Sódico (NaNO_3): Sólido PA, Merck (Alemania).
- Hidróxido Sódico (NaOH): Sólido, 97% PA, Panreac (España).
- Cloruro de Plomo(II) (PbCl_2): Sólido PA, Panreac (España).
- Ácido Etilendiaminotetracético, sal disódica (AEDT): Sólido PA, Panreac (España).
- Ácido Acético (CH_3COOH): 96% PA, Panreac (España).
- Biftalato Potásico ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$): Sólido PA, Panreac (España).
- Fenolftaleína: Sólido PA, Merck (Alemania).
- Ácido Nítrico (HNO_3): 60% PA, Panreac (España).
- Amoníaco ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$): 30% PA, Panreac (España).
- Alcohol Etilico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): 96% PA, Panreac (España).
- Ácido di-(2-etilhexilfosfórico), 96% PA, BDH (Inglaterra).
- Keroseno, Aldrich (Estados Unidos).

DISOLUCIONES

- Las disoluciones stock de praseodimio y holmio fueron preparadas, a una concentración de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, mediante el procedimiento descrito en el Capítulo II.
- Disolución stock de Naranja de Xilenol $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y acidificada con gotas de ácido nítrico $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución stock de Bromuro de Cetilpiridinio (CPB) $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y 20% v/v en etanol.
- Disolución de AEDT $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, estandarizada del modo indicado en el Capítulo II.

- Disoluciones reguladoras de acético/acetato, preparadas con ácido acético y posterior adición de amoníaco purificado isotónicamente hasta el pH deseado. El hidróxido amónico fue previamente purificado mediante obtención del amoníaco y su posterior disolución en agua bidestilada.
- Disolución del reactivo para la determinación en el sistema FIA preparada como se indicó en el Capítulo II. Las condiciones finales fueron: 0,06 mmol·l⁻¹ de naranja de xilenol, 0,6 mmol·l⁻¹ de CPB y 0,1 mol·l⁻¹ de disolución tampón de acético/acetato. El pH fue 4,5 y el contenido total de etanol, 4% v/v.
- Disolución de fenolftaleína 5 g·l⁻¹, disueltos en H₂O:EtOH (1:1).
- Disoluciones de NaOH 0,1 mol·l⁻¹, conteniendo NaNO₃ 0,1 mol·l⁻¹, estandarizada frente a patrón de biftalato potásico y fenolftaleína como indicador.
- Disoluciones acuosas para los experimentos de extracción: se toma el volumen necesario de la disolución blanco, con el pH deseado y fuerza iónica 0,1 mol·l⁻¹ (HNO₃/NaNO₃). Una vez en contacto con la disolución orgánica, se calibra el electrodo de vidrio para la medición del pH, tras lo cual, se adiciona la cantidad necesaria de la disolución stock del elemento lantánido a utilizar, para alcanzar una concentración de 4,5 µg·ml⁻¹.
- Disolución stock de ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) 1 mol·l⁻¹ en keroseno previamente purificado mediante sucesivos lavados con NaOH 0,5 mol·l⁻¹, agua y HCl 0,5 mol·l⁻¹, para, finalmente, lavar con agua hasta que la prueba de cloruros fue negativa.
- Disoluciones orgánicas usadas para los experimentos de extracción, preparadas tomando el volumen necesario de keroseno, previamente purificado como se indica arriba, y tras la calibración del electrodo de vidrio, se le añade la cantidad necesaria del stock de D2EHPA hasta alcanzar la concentración deseada en cada experimento.

APARATOS

- Espectrofotómetro VIS Novaspec II, Pharmacia (Suecia).
- Registrador Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba Peristáltica M312, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon para bomba peristáltica de d.i.=1,14 y 1,42 mm, Elkay (Estados Unidos).
- Válvula de Inyección modelo 1106, Omnifit (Gran Bretaña).
- pH-metro modelo 506, Crison (España).

- Potenciómetro modelo micro-pH 2002, Crison (España).
- Electrodo combinado Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza).
- Electrodo de vidrio 52-50, Crison (España).
- Electrodo de referencia Ag/AgCl 52-41, Crison (España).
- Cubeta FIA DE 80µl de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania)
- Capilares de teflón de d.i.= 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Agitador magnético, Selecta (España).
- Baño de metacrilato de fabricación propia con microtermostato TFB 5-Serie C, SBS (España).

TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

Durante los experimentos de extracción, la concentración de metal en la disolución acuosa fue analizada en continuo mediante la técnica del Análisis por Inyección en Flujo. Dicha técnica, así como su aplicación a la determinación en continuo de tierras raras ha sido previamente introducida en el Capítulo II de esta memoria.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describirán los trabajos de extracción líquido-líquido de Pr^{3+} y Ho^{3+} en medio nitrato $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, utilizando como extractante una disolución de ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) en keroseno.

Estos dos elementos se han elegido, como representativos del comportamiento diferenciado dentro de los elementos lantánidos, para los elementos lantánidos ligeros y pesados, respectivamente.

Como se ha comentado anteriormente, los experimentos de extracción de tierras raras han sido realizados con el fin de, tras el adecuado análisis, ser utilizados como base para establecer las especies formadas en la disolución orgánica. Estos experimentos fueron realizados mediante valoración potenciométrica en dos fases, siguiéndose para cada uno de ellos las siguientes etapas:

- Calibrado del electrodo de vidrio utilizado para la medición del pH. Este proceso es realizado en fase acuosa, en ausencia de lantánido y en presencia del disolvente orgánico (keroseno), mediante el procedimiento de Gran.^[11]
- Adición de ión metálico y de agente extractante (D2EHPA), y desarrollo del procedimiento de valoración en dos fases^[4] con la determinación simultánea de la concentración de lantánido en la fase acuosa (mediante el método FIA) y del pH de la misma, para cada punto de la valoración.

De estas etapas, la más laboriosa de ellas es sin duda la calibración del electrodo de vidrio, la cual describimos a continuación.

Calibrado del electrodo de vidrio

En los experimentos realizados, uno de los parámetros a estudiar, y posiblemente el que ejerce una mayor influencia sobre el sistema de extracción, es la acidez de la disolución acuosa. Debido a este hecho, resulta fundamental llevar a cabo la medición del pH de la forma más exacta posible. El empleo de los electrodos combinados, de utilización normal en el laboratorio, junto con las habituales disoluciones de calibrado, repercutiría en errores de medición debido tanto a la diferencia entre el medio de calibración y el medio de las disoluciones en estudio, como a la influencia del potencial de unión líquida en medios tan distintos.

De este modo, hemos utilizado un sistema convencional de dos electrodos, uno de vidrio y el otro de referencia de Ag/AgCl de doble unión. Dichos electrodos fueron introducidos en la disolución acuosa que posteriormente se utilizará en el experimento de extracción con el fin de realizar la calibración *in situ* del electrodo de vidrio mediante el procedimiento de Gran.^[11] Esta disolución acuosa no contiene inicialmente al metal a extraer, pero sí el medio iónico correspondiente a cada experimento, el cual fue en todos los casos medio nitrato con fuerza iónica $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (HNO_3 , NaNO_3) y pH inicial variable entre 1 y 2 según el experimento. Sobre esta disolución acuosa, se situó el disolvente orgánico utilizado (keroseno), sin el extractante (D2EHPA).

^[11] Gran, G., *The Analyst*, 77, 661 (1952)

Una vez situados los electrodos en el interior del blanco del sistema de extracción, se procedió a la calibración del electrodo de vidrio (determinación de la constante E^o de la ecuación (7)) mediante la adición de sucesivos volúmenes de disolución de NaOH 0,1 mol·l⁻¹ previamente estandarizada, y medición del potencial obtenido tras su estabilización (siguiendo el criterio: $\Delta E < 0,1$ mV en 5 minutos). El cálculo de E^o se realizó siguiendo el procedimiento de G. Gran, ya mencionado, para el caso de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. Este procedimiento se basa en el siguiente desarrollo:

Si valoramos V_a ml de un ácido fuerte, de concentración C_a , con adiciones sucesivas de V_b ml de una base fuerte de concentración C_b , la concentración de ión hidrógeno vendrá dada por la expresión:

$$[H^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \quad (4)$$

Tras la adición de V_e ml de base, se alcanza el punto de equivalencia, en el que se cumple:

$$C_a V_a = C_b V_e \quad (5)$$

sustituyendo en (4), la concentración de iones hidrógeno nos queda:

$$[H^+] = C_b \frac{V_e - V_b}{V_a + V_b} \quad (6)$$

Si sustituimos la expresión (6) en la ecuación de Nerst para un electrodo de vidrio, obtendremos:

$$E = E^o + g \log[H^+] = E^o + g \log\left(C_b \frac{V_e - V_b}{V_a + V_b}\right) \quad (7)$$

donde E^o engloba, además de los términos correspondientes al potencial del electrodo de referencia, E_r , y al de referencia interno del electrodo de vidrio, E_i , a los correspondientes al potencial de unión líquida, E_j , el potencial de asimetría, E_a , así como el término correspondiente al factor de actividad del ión hidrógeno:^[12]

[12] Skoog, D.A. and West, D.M., "Análisis Instrumental", 2ª Edición, Interamericana, Mexico D.F. (1987)

$$E^{\circ} = E_v - E_r + E_j + E_a + g \log \gamma_H \quad (8)$$

La expresión (7) la podemos transformar en:

$$(V_a + V_b) 10^{E/g} = 10^{E^{\circ}/g} C_b (V_e - V_b) \quad (9)$$

Esta expresión nos proporciona una relación lineal entre $(V_a + V_b) 10^{E/g}$ y V_b , cuya extrapolación al origen de ordenadas nos proporcionará el valor del volumen equivalente, V_e , el cual puede ser utilizado en la expresión (7) para calcular el valor del potencial estándar para cada punto de la calibración, sabiendo que g toma un valor de 59,1 mV a la temperatura de trabajo de 25 C. El valor de E° vendrá determinado por la media de las medidas realizadas, y nos permitirá la determinación de la concentración de iones hidrógeno en la disolución acuosa en equilibrio en el sistema de extracción, mediante la medida directa del potencial y la utilización de la expresión (7).

Una vez realizada la calibración de nuestro electrodo de medida de pH, en cada caso se adicionó a la disolución acuosa la cantidad necesaria de la disolución stock de Pr^{3+} o de Ho^{3+} , según el caso, para alcanzar una concentración inicial de ión metálico de unos $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. El valor exacto de la concentración inicial de cada uno de los experimentos fue determinado mediante el sistema de Análisis por Inyección en Flujo (FIA) descrito anteriormente.

Una vez determinado el valor de la concentración inicial de metal en la fase acuosa, se adicionó a la fase orgánica la cantidad necesaria del stock de D2EHPA $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hasta alcanzar la concentración inicial requerida para cada experimento, manteniendo una relación de volúmenes acuoso:orgánico 1:1. Este es el punto inicial del procedimiento de valoración en dos fases, dejándose agitar a continuación ambas fases hasta el equilibrio.

Como criterio de equilibrio tomamos la estabilidad tanto del potencial del electrodo de vidrio ($\Delta E < 0,1 \text{ mV}$ en 5 minutos) como de la altura de la señal proporcionada por el espectrofotómetro, correspondiente a la concentración de metal en la fase acuosa ($\Delta A < 0,001$ en 15 minutos). Asimismo, la verificación de que se alcanzaba el estado de equilibrio se realizó mediante la obtención de puntos medidos en el proceso de valoración por retroceso.

Una vez alcanzado el equilibrio, determinamos el contenido de metal en la disolución acuosa realizando repetidas inyecciones de la muestra en el sistema FIA utilizado. La concentración del metal lantánido en la disolución orgánica se obtiene por diferencia entre la concentración inicial y la concentración en la disolución acuosa en este momento. La razón de ambas concentraciones nos dará el coeficiente de distribución del metal en esas condiciones.

Este proceso se realiza repetidamente variando de forma sistemática los parámetros que controlan el sistema, mediante la adición conveniente de los reactivos. Esta adición de reactivos, se hará de distinta manera dependiendo del estudio que se esté realizando. Tanto en el caso del Pr^{3+} como para el Ho^{3+} , se han realizado dos tipos distintos de experimentos:

- Estudio de la distribución de Pr^{3+} y Ho^{3+} en función de la acidez de la disolución acuosa, para concentración de extractante constante. En este caso, la adición de reactivos entre medidas se realizó con el objetivo de variar el pH de la disolución acuosa con NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (conteniendo NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Para mantener invariables las condiciones de trabajo, se equilibraron los volúmenes y contenidos de reactivos (ión lantánido y D2EHPA) en ambas disoluciones.

Tanto en el caso del Pr^{3+} como en el Ho^{3+} , el estudio se realizó para tres concentraciones distintas de D2EHPA. En el caso del Pr^{3+} , el rango de pH estudiado fue 1,7-3,0, siendo los tres valores de concentración de D2EHPA utilizados, $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y $8 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ respectivamente. La extracción del Ho^{3+} con D2EHPA es más eficiente, con lo que el intervalo de pH estudiado fue 1,0-2,3, habiéndose utilizado el D2EHPA a unas concentraciones de $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y $3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

- Estudio de la distribución de Pr^{3+} y Ho^{3+} entre ambas disoluciones en función de la concentración del extractante, para un valor de acidez de la disolución acuosa constante. En este caso, el reactivo adicionado entre medidas fue el D2EHPA, ajustándose el resto de componentes en la proporción necesaria.

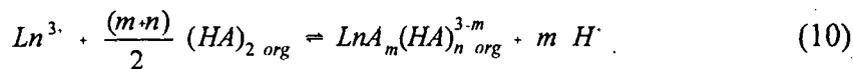
En el caso del Pr^{3+} , el intervalo de concentración total de D2EHPA utilizado fue $1-9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, habiéndose realizado sendos estudio a valores de pH 2,02 y 2,37. El intervalo de concentración de D2EHPA estudiado para el Ho^{3+} fue $0,5-10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, siendo los valores de pH utilizados 1,22 y 1,40.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos obtenidos para la extracción de lantánidos con D2EHPA, fueron sometidos a dos tipos de análisis. Por un lado, un análisis gráfico preliminar, y por otro, un análisis numérico más profundo. Las metodologías empleadas en ambos casos se muestran a continuación.

ANÁLISIS GRÁFICO DE LOS DATOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO^[13]

En general, la extracción de los iones lantánidos, Ln^{3+} , con D2EHPA, HA , puede ser representada mediante la siguiente reacción:



en la cual, para simplificar el desarrollo, hemos supuesto la no intervención del medio iónico, así como la ausencia de especies polinucleares, suposición ésta última, que siempre se cumplirá para bajas concentraciones de metal.

Para el equilibrio (10), podemos escribir la constante de extracción como:

$$K_{ex} = \frac{[LnA_m(HA)_n^{3-m}]_{org} [H^+]^m}{[Ln^{3+}] [(HA)_2]_{org}^{(m \cdot n)/2}} \quad (11)$$

Por otro lado, definimos el coeficiente de distribución, D , como la razón de las concentraciones totales de lantánido en las disoluciones orgánica y acuosas respectivamente:

$$D = \frac{[LnA_m(HA)_n^{3-m}]_{org}}{[Ln^{3+}]} \quad (12)$$

De este modo, combinando las expresiones (11) y (12), y utilizando notación logarítmica, podemos llegar a:

$$\log D = \log K_{ex} + \frac{(m \cdot n)}{2} \log [(HA)_2] + m pH \quad (13)$$

Como se observa, si representamos gráficamente el logaritmo del coeficiente de distribución de las especies frente al pH de la disolución acuosa, a concentración de

^[13] Aguilar, M., in Alegret, S., Editor, "Developments in Solvent Extraction", Chichester Ellis Horwood (1988)

extractante constante, obtenemos una recta, a partir de cuya pendiente puede calcularse el coeficiente m , que nos dará el número de moles de protones liberados por cada mol de ión lantánido.

De la misma forma, el análisis de la pendiente de la recta obtenida al representar $\log D$ frente al logaritmo de la concentración de extractante, junto con el previo conocimiento de m , nos permitirá obtener el valor de n , y por tanto, podremos establecer la estequiometría de las especies formadas en fase orgánica, así como calcular sus constantes de extracción, K_{ex} .

ANÁLISIS NUMÉRICO DE LOS DATOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Mediante el análisis de las pendientes realizado en el tratamiento gráfico de los datos de extracción líquido-líquido, se consigue establecer las especies mayoritarias que se forman en nuestro sistema.

Para un examen más exhaustivo de los datos de equilibrio obtenidos, se utilizan procedimientos de análisis numérico mediante ordenador. En este trabajo se ha utilizado el programa LETAGROP-DISTR.^[14] Dicho programa, nos permite seleccionar el mejor de los posibles modelos que describan el sistema químico estudiado. Para ello, el programa, utilizando los datos experimentales aportados por el usuario, calcula las constantes de formación, β , de las especies incluidas en el modelo elegido, de manera que minimice una función cuadrática de los errores, U , que en nuestro caso viene dada por la expresión:

$$U = \sum_1^{N_p} (\log D_{calc} - \log D_{exp})^2 \quad (14)$$

donde N_p es el número de puntos experimentales, D_{exp} representa a los valores experimentales del coeficiente de distribución de la especie en estudio entre las dos fases, y D_{calc} representa a los valores calculados para dicho coeficiente de distribución, utilizando para ello los datos aportados por el usuario en el fichero de entrada.

El programa LETAGROP-DISTR nos permite realizar estudios de los datos de equilibrio de sistemas formados por tres o cuatro componentes, que pueden formar especies del tipo $A_p B_q C_r L_s$, (para el caso de cuatro componentes) tanto en la disolución acuosa como en la

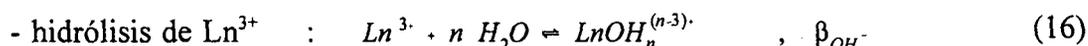
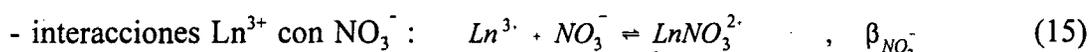
^[14] Liem, D.H., *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1521 (1971)

orgánica. Generalmente, el componente A representa al ión hidrógeno, el B es la especie de interés, en nuestro caso los iones lantánidos, mientras que C y L representan a los ligandos que pueden formar complejos con A y B. Para nuestro caso, C es el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico y L el ión nitrato presente en la disolución acuosa.

Mediante el análisis gráfico de los datos experimentales, podemos diseñar distintos modelos, incluyendo las diferentes especies que pueden existir en disolución. El programa LETAGROP-DISTR nos proporcionará los elementos de cálculo para discernir cual de nuestros posibles modelos es el que mejor explica el comportamiento experimental del sistema.

La creación de estos modelos necesita la información adecuada, incluyendo todas las reacciones que tienen lugar en el sistema líquido-líquido en equilibrio que a continuación mencionamos:

Reacciones en la fase acuosa:



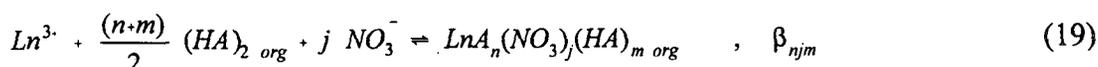
Reacciones en la fase orgánica:



Reacciones entre fases:



- formación de complejos :



Los valores que caracterizan cuantitativamente (estequiometría y constantes de equilibrio) las reacciones (15) a (18), han sido tomadas de la bibliografía.^[15,16] Tanto para el caso de la agregación del D2EHPA como para su constante de acidez (ecuaciones (17) y (18)), los valores correspondientes han sido tomados del medio n-octano como el medio más similar al empleado por nosotros, dada la ausencia de información adecuada en el medio keroseno.

Para una mayor sencillez en la exposición de los resultados obtenidos, éstos serán mostrados separadamente para cada uno de los dos metales estudiados. En ambos casos se ha realizado tanto el análisis gráfico como el numérico, tal y como queda reflejado en los resultados que se muestran y discuten a continuación.

Estudios de Especiación de Pr^{3+} en medio nitrato con D2EHPA

1. Análisis Gráfico

Como vimos anteriormente, podemos representar las posibles especies formadas entre los iones lantánidos, Ln^{3+} , y el D2EHPA, HA , en disolución orgánica de la forma: $\text{LnA}_m(\text{HA})_n^{3-m}$. El coeficiente m nos indica el número de moléculas de D2EHPA monomérico que enlazan con el ión lantánido, el Pr^{3+} en este caso, y por tanto el número de protones liberados en el proceso. Por otro lado, el valor de n nos indica el número de moléculas de D2EHPA que aparecen solvatadas mediante sustitución de las moléculas de H_2O , en el complejo formado.

La utilización de la ecuación (7) nos permite representar gráficamente la variación del $\log D$ frente al pH o frente al logaritmo de la concentración de la forma dimérica del D2EHPA. Mediante un análisis de las pendientes de las rectas obtenidas para ambos casos, podemos determinar los valores promedios de m y n , y por tanto una aproximación a la estequiometría de las especies formadas.

La neutralidad de las especies presentes en disolución orgánica indicaría que, en el caso de obtenerse valores de m menores a 3, las especies formadas contendrían al ión NO_3^- . La

[15] Högfeltdt, E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Pergamon Press, Oxford (1982)

[16] Kolarik, Z., *Pure & Appl. Chem.*, **54**(12), 2593 (1982)

inclusión del nitrato en especies formadas por los lantánidos con derivados organofosforados, entre ellos el D2EHPA, ha sido previamente descrita.^[17,18]

En la Figura IV.1, se muestran los resultados obtenidos para la extracción de Pr^{3+} con D2EHPA cuando el parámetro variado durante los experimentos fue el pH de la disolución acuosa.

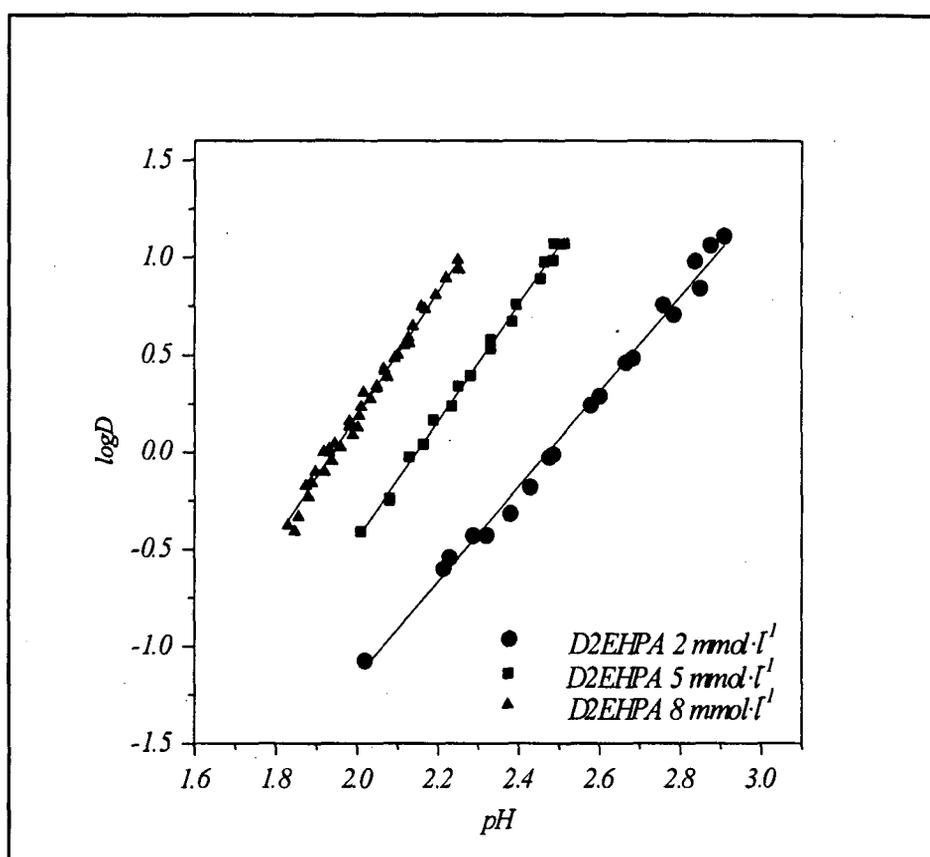


Figura IV.1 Variación del $\log D$ para Pr^{3+} en función del pH, para tres concentraciones de extractante en la disolución orgánica

Según los resultados mostrados, se observa como, tanto para los experimentos realizados con una concentración total de extractante de $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ como para los llevados a cabo con $8 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, la pendiente de la recta obtenida tiene un valor de 3, lo que nos indica la existencia de al menos una especie que se produce con la liberación de 3 protones. Cuando la concentración de D2EHPA baja a $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, la pendiente de la recta también baja a 2,5.

[17] Navratil, O. and Dubinon, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2927 (1969)

[18] Saad, E.A., El-Altrash, A.H., Souaya, E.R. and Hamza, M.S.A., *Microchem. J.*, **42**, 294 (1990)

Este valor de pendiente nos indica la contribución de al menos dos especies, una producida con la liberación de tres protones (probablemente la misma anteriormente indicada) y otra que produce tan solo dos protones. Según se ha visto anteriormente, esta especie debe llevar una molécula de nitrato enlazada al Pr^{3+} para mantener la electroneutralidad.

Así pues, tenemos que el parámetro m puede tomar los valores de 3 y 2. Para completar la estequiometría de las posibles especies formadas, necesitamos el valor del parámetro n , el cual lo obtendremos del estudio del comportamiento del sistema de extracción frente a la concentración libre del extractante en forma dimerizada (ver ecuación (7)).

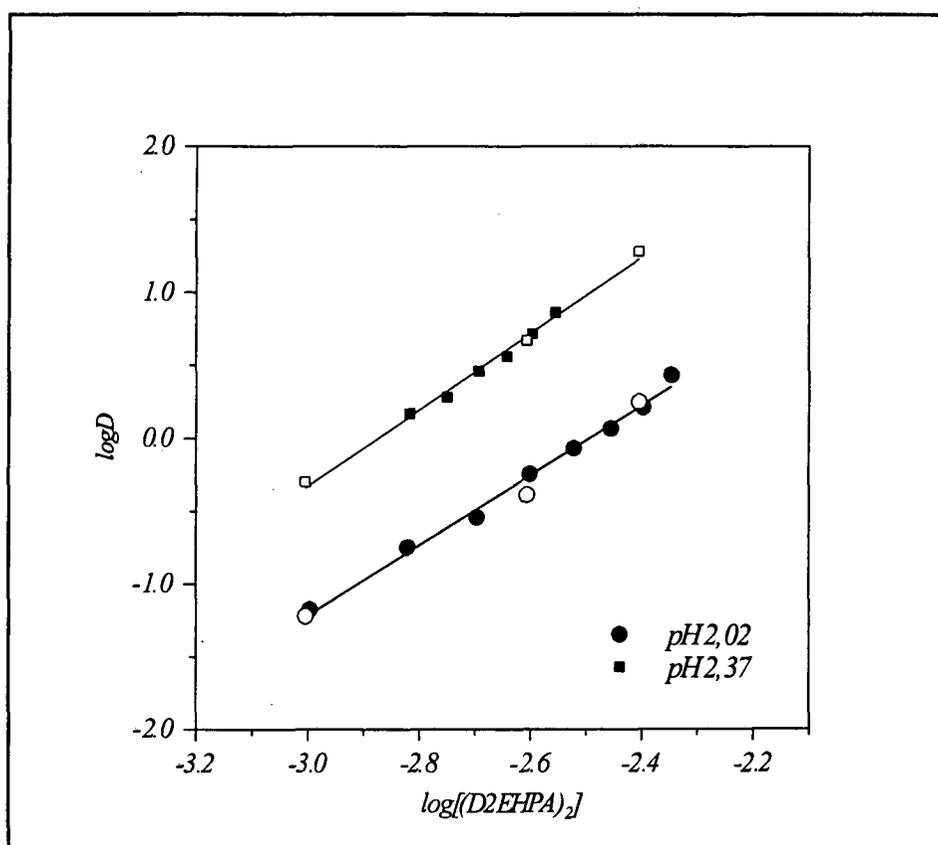


Figura IV.2 Variación del $\log D$ de Pr^{3+} en función de $[(\text{D2EHPA})_2]$ para dos valores de pH en la disolución acuosa

Para la realización de esta gráfica, se ha supuesto que la totalidad del D2EHPA está en forma dimerizada, así como exceso del mismo respecto al metal, que se encuentra presente en una concentración del orden de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. En dicha gráfica, los símbolos oscuros (●) indican los nuevos experimentos realizados, mientras que los huecos (◻) representan la extrapolación de los puntos correspondientes a los experimentos representados en la Figura

IV.1. Se observa una buena correlación de los datos, lo cual da consistencia a los datos de extracción representados.

En las dos rectas mostradas en la Figura IV.2, la pendiente obtenida resultó ser 2,5. Por lo tanto, usando la expresión (7):

$$\frac{m + n}{2} = 2,5 \quad \circ \quad m + n = 5$$

Así pues, sabiendo que m puede tomar los valores de 3 y 2, n tendrá entonces un valor de 2 y 3 respectivamente. En la Tabla IV.1 se recogen las especies mayoritarias que aparecen en el sistema $\text{Pr}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-D2EHPA}$, utilizando el análisis gráfico realizado.

Tabla IV.1 Especies de Pr^{3+} obtenidas del análisis gráfico

m	n	Especie
3	2	$\text{PrA}_3(\text{HA})_2$
2	3	$\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$

2. Análisis Numérico

Como ya se indicó anteriormente, el análisis gráfico de los resultados nos proporciona información sobre las especies mayoritarias del sistema. Asimismo, utilizando la expresión (7), puede realizarse, por extrapolación, el cálculo de las constantes de extracción de los complejos formados, y a partir de ellas, pueden obtenerse sus constantes de formación. No obstante, esta extrapolación proporcionaría unos resultados que tan solo pueden ser considerados como una aproximación. Para realizar un cálculo más exacto, utilizaremos el programa LETAGROP-DISTR, el cual nos permitirá verificar la existencia de las especies obtenidas del análisis gráfico, y comprobar la posible existencia de otras especies minoritarias.

Basándonos en la información que tenemos, hemos diseñado diversos modelos, los cuales han sido analizados mediante el mencionado programa. Los resultados obtenidos para estos modelos se recogen en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2 Modelos de especiación para el Pr^{3+} . $N_p=76$

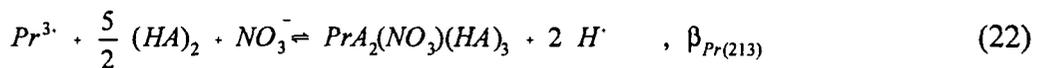
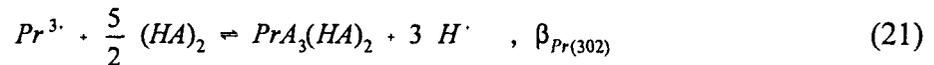
Modelo	Especies	$\log \beta$	U	$\sigma(\log D)$
1	$\text{PrA}_3(\text{HA})_2$	12,116±0,04	0,1513	0,0452
	$\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$	14,740±0,1		
2	$\text{PrA}_3(\text{HA})_3$	15,9360±0,03	0,5521	0,0864
	$\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$	Rechazada		
3	$\text{PrA}_3(\text{HA})_2$	12,048±0,1	0,1394	0,0437
	$\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$	14,553 MAX 14,809		
	$\text{PrA}_3(\text{HA})_3$	15,211 MAX 15,553		

En esta tabla se recogen los resultados obtenidos para los tres modelos probados, mostrando las constantes de formación ajustadas por el programa para las especies propuestas. El error de dichas constantes se recoge en la forma $\pm 3\sigma(\log \beta)$. Cuando $\sigma(\beta) > 0,2 \cdot \beta$, el programa proporciona el logaritmo de la constante, acompañado del máximo de los valores obtenidos durante el ajuste. La exactitud del proceso de ajuste se evalúa mediante la función cuadrática de los errores, $U = \sum (\log D_{\text{calc}} - \log D_{\text{exp}})^2$, y la desviación estándar del proceso, definida como $\sigma(\log D) = (U / (N_p - N_k))^{1/2}$, donde N_p es el número de puntos experimentales y N_k el número de constante ajustadas.

El primer modelo estudiado fue el proporcionado por el análisis gráfico. El segundo fue probado para comprobar la presencia de la especie mayoritariamente reflejada en la bibliografía, $\text{PrA}_3(\text{HA})_3$, en lugar de la obtenida del análisis gráfico, $\text{PrA}_3(\text{HA})_2$. Se observa cómo, la sustitución realizada hace que el programa rechace la segunda de las especies del modelo. Además, tanto el valor de la función U como la desviación estándar empeoran notablemente, por lo que este modelo es rechazado. A pesar de esto, el hecho de la constante aparición en la bibliografía de la especie trisolvatada, nos hace probar un tercer modelo formado por las dos especies mayoritarias, aceptadas por el modelo 1, y esta tercera especie. Los resultados de este tercer modelo reflejan por un lado una ligerísima mejora en el ajuste realizado, pero por otro lado, aumenta el error de la constante de formación de la segunda de las especies. Esto nos permite concluir que, en nuestras condiciones, tan solo aparecen en disolución orgánica las especies incluidas en el modelo 1. Así, en las condiciones de trabajo, los datos obtenidos no nos permiten afirmar la existencia de la especie mayoritariamente

descrita en la bibliografía, $PrA_3(HA)_3$. Si trabajásemos a mayor concentración de extractante, como en la mayoría de los trabajos recogidos en la bibliografía, se vería, sin duda, favorecida la formación de esta tercera especie a partir de la especie $PrA_3(HA)_2$, mediante la sustitución de la única molécula de H_2O de coordinasen que todavía permanece solvatando al Pr^{3+} , por una nueva molécula de D2EHPA.

Así pues, las especies existentes en disolución orgánica son, como hemos mencionado, las incluidas en el modelo 1, las cuales se formarán mediante los equilibrios:



Con los datos obtenidos, podemos realizar el diagrama de distribución de las especies formadas por el sistema Pr^{3+} - NO_3^- -D2EHPA en función de la acidez de la disolución acuosa.

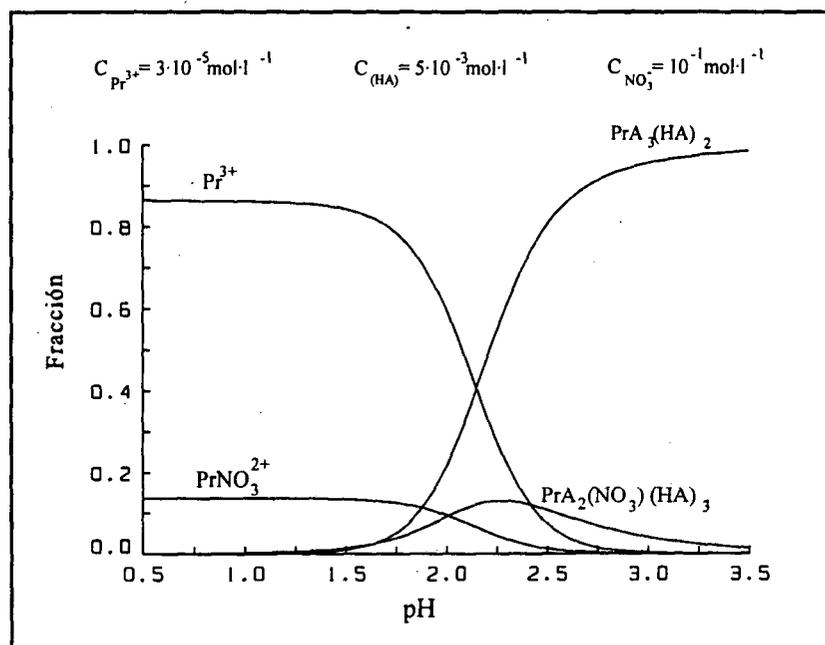


Figura IV.3 Distribución de las especies de Pr^{3+} en función del pH

La realización del diagrama de distribución mostrado se llevó a cabo utilizando el programa de cálculo SED.^[19] En la Figura IV. 3 se observa cómo, bajo las condiciones experimentales estudiadas, la especie mayoritaria es $\text{PrA}_3(\text{HA})_2$. Sin embargo, para valores de pH cercanos a 2,5, la especie $\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ abarca aproximadamente el 15% del praseodimio total presente en el sistema. Para valores de pH cercanos a 3,5, sólo existe la primera de las especies, lo cual podemos relacionarlo con el hecho discutido en el capítulo anterior de la permeación de lantánidos a través de membranas líquidas soportadas conteniendo D2EHPA disuelto en keroseno. Como se vio, la permeabilidad aumentaba entre pH 1 y 2,5 para posteriormente descender hasta hacerse nula a pH 3,5-4, es decir, sigue un comportamiento idéntico a la distribución de la especie $\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$, lo cual nos hace pensar que es esta, la única especie que atraviesa la membrana líquida.

Resulta fundamental comentar en este punto, que los procesos estudiados en el capítulo anterior y en el presente, difieren notablemente. Mientras que en la extracción líquido-líquido trabajamos con sistemas en equilibrio, en membranas líquidas no se alcanza el equilibrio químico, sino que al ir formándose las especies, éstas son transportadas a través de la membrana líquida hasta la disolución receptora, donde se produce la reextracción. En nuestro sistema, es muy posible que la formación de las posibles especies se dé por orden creciente de coordinación, es decir, la especie $\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$, que tan solo necesita dos enlaces con el D2EHPA, se formará antes que $\text{PrA}_3(\text{HA})_2$, que necesita tres. Por tanto, esta última especie, que no permearía, sólo comienza a formarse cuantitativamente en la membrana líquida a partir de pH cercano a 3, precisamente cuando disminuye la permeabilidad.

Estudios de Especiación de Ho^{3+} en Medio Nitrato con D2EHPA

1. Análisis Gráfico

Igual que en el caso del Pr^{3+} , como primera aproximación a la especiación del Ho^{3+} con D2EHPA en disolución orgánica, realizaremos un análisis gráfico mediante el estudio de las pendientes de las rectas obtenidas en las representaciones del $\log D$ frente al pH de la

^[19] Puigdomenech, X., "INPUT, SED and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams", TRITA-00K-3010, Royal Institute of Technology, Stockholm (1983)

disolución acuosa y frente a la concentración del D2EHPA en forma dimérica en la disolución orgánica.

En primer lugar, en la Figura IV.4 se recogen los resultados obtenidos para el estudio del efecto producido en la extracción de Ho^{3+} por la acidez de la disolución acuosa.

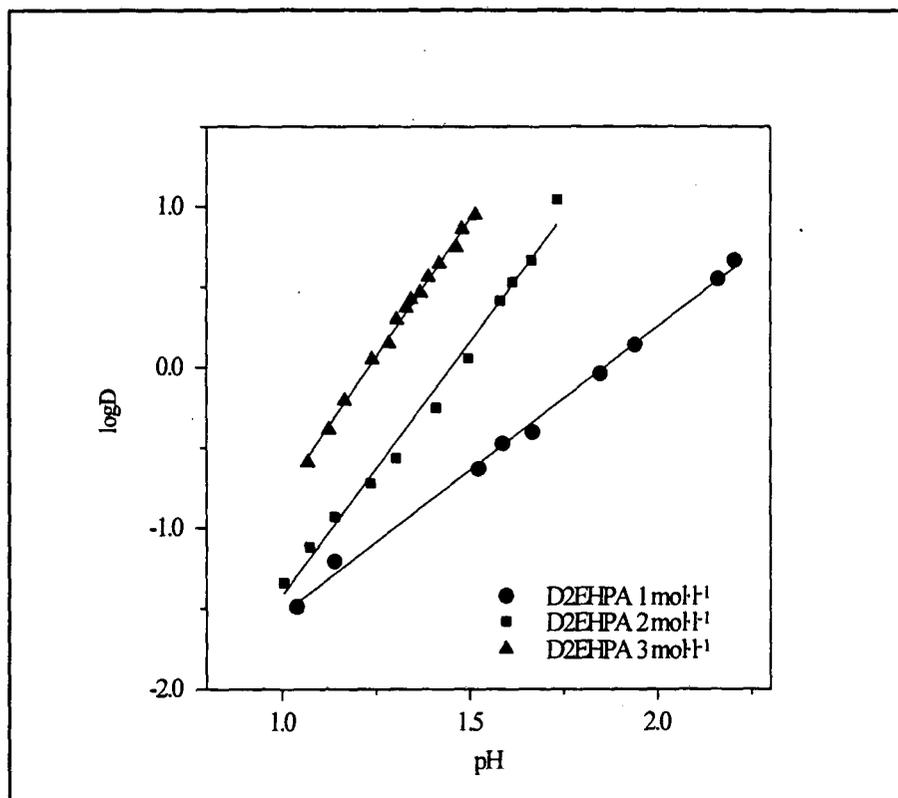


Figura IV.4 Variación del $\log D$ del Ho^{3+} en función del pH, para tres concentraciones de extractante en la disolución orgánica

En primer lugar, se observa cómo la extracción del holmio se produce a valores menores tanto de pH como de concentración de D2EHPA. Este es un comportamiento general para toda la serie de elementos lantánidos,^[3] es decir, la eficiencia del proceso de extracción aumenta con el número atómico. Este hecho también se traduce en un aumento de la imprecisión de los datos experimentales, ya que, tanto la determinación de una más alta acidez, como la utilización de concentraciones de D2EHPA más bajas suponen un aumento en los errores experimentales.

Por otro lado, el comportamiento mostrado por el Ho^{3+} es similar, de alguna forma, al anteriormente indicado para el Pr^{3+} . Para una alta concentración de extractante, la pendiente observada es de 3. Dicha pendiente desciende a 2 al disminuir la concentración de D2EHPA

hasta $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Para la menor concentración de D2EHPA estudiada, en el caso del Pr^{3+} , la pendiente de 2,5 indicaba la contribución de las dos especies presentes, mientras que en el caso del Ho^{3+} , la pendiente es de 2, luego tan solo contribuye la segunda de las especies.

Así pues, para el caso del Ho^{3+} , del mismo modo que para el Pr^{3+} , el coeficiente m puede tomar los valores 2 y 3.

Para el cálculo del valor del coeficiente n se realizó el estudio de $\log D$ en función del logaritmo de la concentración del dímero de D2EHPA libre en disolución orgánica, la cuál, igual que en el caso anterior, fue tomada como la mitad de la concentración total de D2EHPA presente en dicha disolución. Los resultados de este estudio se recogen en la Figura IV.5.

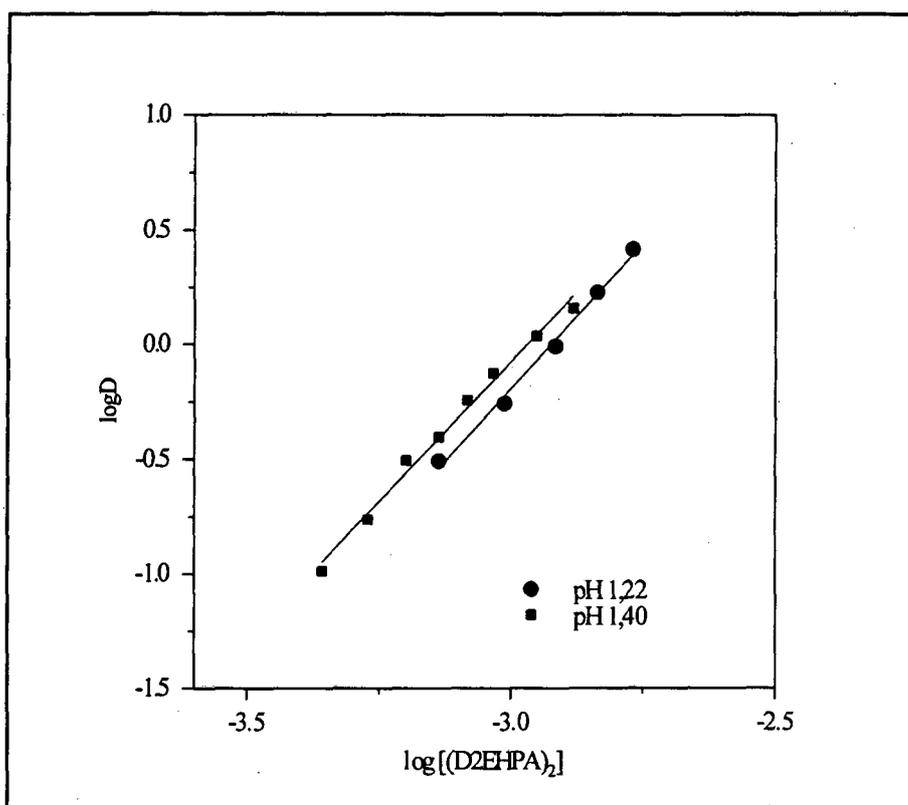


Figura IV.5 Variación del $\log D$ del Ho^{3+} en función de $[(\text{D2EHPA})_2]$ para dos valores de pH en la disolución acuosa

Para los dos valores de pH estudiados, el valor de la pendiente, y por tanto del coeficiente n , resultó ser, igual que en el caso del Pr^{3+} , de 2,5.

De los resultados obtenidos en el análisis gráfico de los datos de extracción líquido-líquido, podemos deducir que, las especies mayoritarias formadas para el sistema $\text{Ho}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-D2EHPA}$, son las mostradas en la siguiente tabla.

Tabla IV.3 Especies de Ho^{3+} obtenidas del análisis gráfico

m	n	Especie
3	2	$\text{HoA}_3(\text{HA})_2$
2	3	$\text{HoA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$

2. Análisis Numérico

El hecho de haber obtenido idénticos resultados en el análisis gráfico de los datos de extracción de Ho^{3+} y Pr^{3+} nos llevó a probar modelos similares en el tratamiento numérico de los datos mediante el programa LETAGROP-DISTR. Los resultados obtenidos para estos modelos se recogen en la Tabla IV.4.

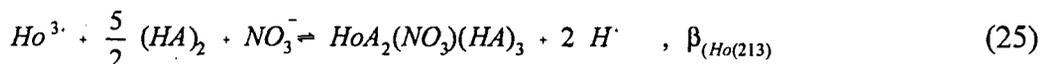
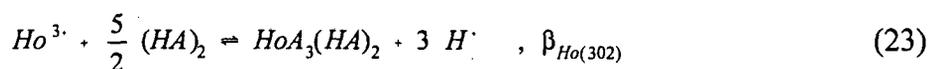
Tabla IV.4 Modelos de especiación para el Ho^{3+} . $N_p=54$

Modelo	Especies	$\log \beta$	U	$\sigma(\log D)$
1	$\text{HoA}_3(\text{HA})_2$	13,777 MAX 14,440	0,4398	0,0998
	$\text{HoA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$	17,766±0,08		
2	$\text{HoA}_3(\text{HA})_3$	17,597 MAX 18,543	0,4456	0,1006
	$\text{HoA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$	17,771±0,1		
3	$\text{HoA}_3(\text{HA})_2$	13,778 MAX 14,558	0,4408	0,1461
	$\text{HoA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$	17,766±0,1		
	$\text{HoA}_3(\text{HA})_3$	Rechazada		

De la misma manera que ocurrió con el Pr^{3+} , el modelo que mejor se ajusta al comportamiento experimental de nuestro sistema químico, es el modelo 1. El hecho de que la especiación del holmio para tan baja concentración de metal, se deba realizar en condiciones de pH y concentración de D2EHPA más extremas que para el praseodimio, se traduce en mayores valores para la función de errores, U, y para la desviación estándar del proceso de ajuste, σ . Dicho aumento no es atribuible a la presencia de nuevas especies de

holmio, sino a las condiciones más erráticas de los datos experimentales comentadas anteriormente.

En este caso, la formación de especies metálicas en disolución orgánica puede atribuirse a los equilibrios siguientes:



Con estos resultados, hemos construido el diagrama de distribución de las especies del Ho^{3+} formadas en el sistema Ho^{3+} - NO_3^- -D2EHPA en función de la acidez de la disolución acuosa utilizada. Dicho diagrama se muestra en la Figura IV.6.

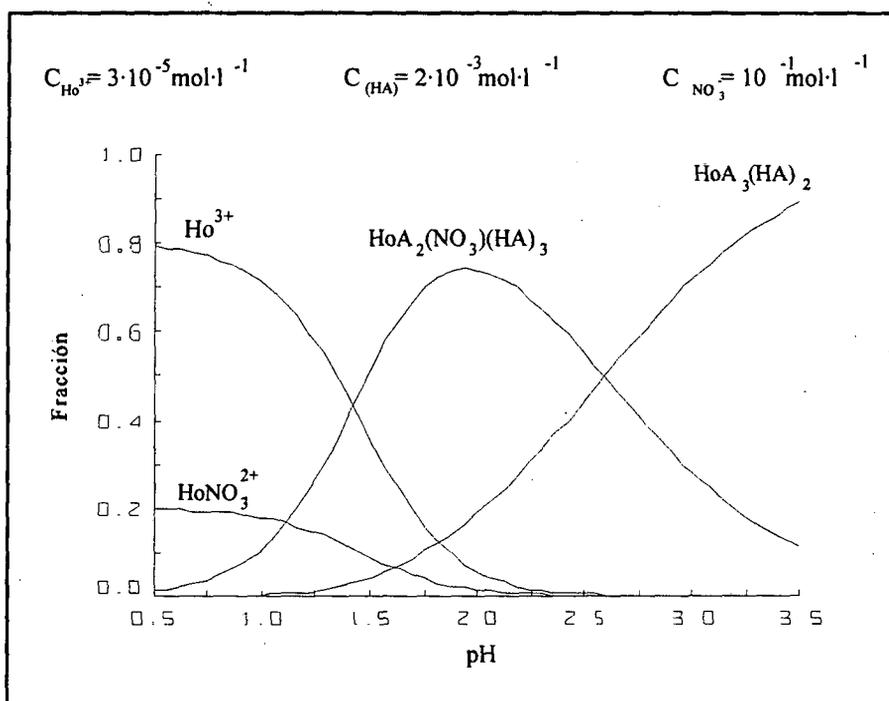


Figura IV.6 Distribución de las especies de Ho^{3+} en función del pH

Así pues, existe coincidencia entre los modelos de especiación para el Ho^{3+} y para el Pr^{3+} . La principal diferencia, como se observa, es la mayor contribución, en la explicación del sistema químico, de la especie $\text{HoA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ que la correspondiente del praseodimio.

La similitud existente entre los dos elementos estudiados, nos podría indicar que, en las condiciones químicas estudiadas, todos los lantánidos presentarán la formación de dos especies que, en general, podemos describir como $\text{LnA}_2(\text{NO})_3(\text{HA})_3$ y $\text{LnA}_3(\text{HA})_2$. De estas especies, al avanzar en la serie, la proporción relativa de la primera de ellas irá aumentando progresivamente.

Trasladando este comportamiento a los sistemas de membrana líquida, podríamos deducir que la disminución del transporte a lo largo de la serie se debe al mayor tiempo de residencia de las especies metálicas en la membrana, aumento éste causado por la creciente estabilidad de los complejos en fase orgánica.

CAPÍTULO V

APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA A LA CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

INTRODUCCIÓN

El problema que supone la caracterización de las membranas líquidas soportadas (MLSs), puede ser abordado de diversas formas como se indicó en el Capítulo I de esta memoria. Dicha caracterización es un paso fundamental para solventar el problema que supone la inestabilidad de este tipo de membranas, la cual es el principal inconveniente para su aplicación a escala industrial.

Son numerosos los trabajos realizados para determinar las causas que provocan la inestabilidad de las membranas líquidas soportadas. Al analizar dichos trabajos, son dos las causas más importantes que aparecen como responsables de esta inestabilidad. Por un lado, diversos autores atribuyen la inestabilidad de las membranas líquidas soportadas al paso de agua que se produce a través de ella debido a la presión osmótica que pueda producirse en el sistema. Por otro lado, una segunda causa está relacionada con la pérdida de la fase orgánica del interior de los poros, debido a la disolución del disolvente y/o transportador en agua, así como a la pérdida ocasionada por el rozamiento mecánico que, en las interfases,

produce la agitación de las disoluciones acuosas. A continuación comentaremos más detalladamente cada una de las dos causas mencionadas.

Dos grupos de investigación diferentes, y prácticamente con simultaneidad, describen el mecanismo de degradación de las MLSs, de forma similar y en ambos casos, como consecuencia de una diferencia de presión osmótica entre las dos disoluciones acuosas situadas a ambos lados de la membrana líquida. Por un lado, Fabiani y colaboradores^[1] realizan medidas del transporte de agua a través de la membrana cuando se establece un gradiente de presión osmótica, $\Delta\pi$, en el sistema. Dicho transporte aumenta de forma linealmente proporcional con el $\Delta\pi$ aplicado. Finalmente concluyen que el flujo de agua a través de la membrana líquida acaba extrayendo la disolución orgánica del interior de los poros, con lo cual finaliza el funcionamiento de la membrana líquida soportada como tal.

Un trabajo más extenso es el realizado por Danesi y colaboradores^[2], en el que son estudiados numerosos parámetros físicos relacionados con la membrana líquida soportada. En él se indica como, cuando se utiliza una membrana líquida estable, no se produce transporte de agua incluso en presencia de un $\Delta\pi$. Su conclusión más importante es que, en el caso de que las características de la membrana líquida permitan el flujo de agua, es éste el responsable de la inestabilidad producida. Asimismo, se indica que, para maximizar la vida de la membrana, debe utilizarse una disolución orgánica que presente baja tendencia a solubilizar agua y que presente la mayor tensión interfacial posible con ella, además de utilizar soportes con la mayor hidrofobicidad y menor tamaño de poro posibles.

De este trabajo se desprende la importancia que puede tener en su estabilidad el disolvente orgánico utilizado en la MLS. Esta idea es desarrollada por Takeuchi y colaboradores^[3] en un trabajo posterior, en el cual, se estudia la estabilidad de membranas líquidas soportadas, tanto laminares como capilares de fibra hueca, formadas con diversos disolventes orgánicos. De los resultados obtenidos se desprende que los disolventes con altas tensiones interfaciales y elevadas temperaturas de evaporación son los idóneos para aumentar la durabilidad de las membranas líquidas soportadas. Así, los mejores resultados son obtenidos con hidrocarburos

[1] Fabiani, C., Merigiola, M., Scibona, G. and Castagnola, A.M., *J. Membrane Sci.*, **30**, 97 (1987)

[2] Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L. and Rickert, P.G., *J. Membrane Sci.*, **31**, 117 (1987)

[3] Takeuchi, H., Takahashi, K. and Goto, W., *J. Membrane Sci.*, **34**, 19 (1987)

alifáticos como el n-heptano, o mezclas de ellos como el keroseno.

Este trabajo podemos considerarlo a caballo entre los defensores de un "*modelo de presión osmótica*" para explicar la inestabilidad de las MLSs y sus detractores, los cuales podemos representar mediante los trabajos realizados en el grupo de membranas de la Universidad de Twente (Países Bajos). En uno de ellos, Neplenbroek y colaboradores^[4] discrepan de dicho modelo, indicando que el paso de agua a través de la membrana líquida en ciertas condiciones no es la causa de su inestabilidad sino una consecuencia de ella. Sus conclusiones se centran en indicar que los factores que mayoritariamente determinan la estabilidad de una MLS son las pérdidas de disolvente orgánico y de agente transportador, siendo dichas pérdidas dependientes de la naturaleza tanto del disolvente como del transportador. Además de su solubilización en las disoluciones acuosas cargada y receptora, los mismos autores, en un trabajo posterior, indican la formación de microemulsiones en el interior de los poros del soporte utilizado, como un importante factor de pérdida de la membrana líquida.^[5] Esta conclusión es asumida tras observar como la estabilidad de la MLS aumenta de forma inversa a la de las emulsiones formadas por la membrana líquida y la misma disolución acuosa, preparadas separadamente. Dichas emulsiones son formadas debido a deformaciones del menisco formado en cada poro por la interfase de la disolución orgánica con la acuosa correspondiente. Asimismo, se indica como, al ir expulsándose la disolución orgánica, ésta es reemplazada por la disolución acuosa en contacto con ella.

De lo expuesto hasta el momento, se desprende como, diferentes sistemas de membrana líquida soportada, pueden diferir notablemente en su estabilidad debido a su composición, presencia de un gradiente de presión osmótica, etc. En la práctica totalidad de los trabajos realizados sobre el tema, se coincide en señalar que la estabilidad de las MLSs aumenta de forma inversa al tamaño de los poros del soporte utilizado, hecho que se basa en la magnitud de las fuerzas capilares asociadas a dichos poros. Así pues, el conocimiento de las características morfológicas de los soportes utilizados es cuestión fundamental para el estudio, tanto de la estabilidad de las MLSs, como de su funcionamiento. De esta manera, se han estudiado numerosos soportes, entre los que podemos mencionar diversos soportes de

^[4] Neplenbroek, A.M., Bargeman, D. and Smolders, C.A., *J. Membrane Sci.*, **67**, 121 (1992)

^[5] Neplenbroek, A.M., Bargeman, D. and Smolders, C.A., *J. Membrane Sci.*, **67**, 133 (1992)

polisulfona o celulosa regenerada^[6], polipropileno^[7], silicona^[8] o polifluoruro de vinilideno^[9]. Este tipo de estudios se encaminan principalmente hacia el estudio de tres parámetros: *distribución del tamaño de poro, porosidad y estructura de los poros*, los cuales suelen ser caracterizados mediante la combinación de una serie de técnicas como son^[7]:

- Distribución del tamaño de poro:

1. Intrusión de mercurio
2. Presión de burbuja
3. Ultrafiltración y permselectividad
4. Permeabilidad de gases
5. Microscopía electrónica

- Porosidad:

1. Determinación de la densidad aparente
2. Experimentos de hinchado
3. Intrusión de mercurio
4. Microscopía electrónica

- Estructura de los poros:

1. Microscopía electrónica

La mayoría de los estudios realizados, pueden ser extrapolados a la caracterización de las membranas líquidas soportadas, y así profundizar en el estudio de su estabilidad. La naturaleza de las mediciones a realizar, dificultan notablemente la caracterización directa de las MLSs. En el presente trabajo, para llevar a cabo la caracterización *in situ* de las MLSs, proponemos la utilización de una técnica no destructiva, la *Espectroscopía de Impedancia*, basada en la medición de las propiedades dieléctricas de los sistemas en estudio.

Las medidas de impedancia han sido utilizadas desde antiguo^[10]. El avance más importante tuvo lugar en los años setenta, con la comercialización de equipos que permiten la medida

[6] Kim, K.J., Fane, A.G., Ben Aim, R., Liu, M.G., Jonsson, G., Tessaro, I.C., Broek, A.P. and Bargeman, D., *J. Membrane Sci.*, **87**, 35 (1994)

[7] Sarada, T., Sawyer, L.C. and Ostler, M.I., *J. Membrane Sci.*, **15**, 97 (1983)

[8] Gill, J.S., Marwah, U.R. and Misra, B.M., *J. Membrane Sci.*, **76**, 157 (1993)

[9] Fritzsche, A.K., Arevalo, A.R., Moore, M.D., Elings, V.B., Kjoller, K. and Wu, C.M., *J. Membrane Sci.*, **68**, 65 (1992)

[10] Grahame, D.C., *Chem. Revs.*, **41**, 441 (1947)

directa tanto del valor absoluto, como de la fase de la impedancia, Z . Desde entonces, estas medidas han sido ampliamente utilizadas, especialmente en el estudio de sistemas de electrodos^[11] o de fenómenos interfaciales en distintos sistemas sólido-líquido^[12].

Recientemente, la mediciones de impedancia se han extendido al estudio de la caracterización de las propiedades eléctricas de las membranas utilizadas en procesos de ultrafiltración, especialmente con membranas de intercambio iónico^[13,14] o con las llamadas membranas composite^[15,16]. Además de estos estudios, destinados a caracterizar eléctricamente las membranas, se han realizado otros en los cuales se modelizan los procesos de membrana mediante la asignación de los circuitos equivalentes que explican el comportamiento del sistema estudiado en cada caso. Así, Zhao y colaboradores^[17] describen un modelo teórico para el sistema: *disolución acuosa/membrana de intercambio iónico/disolución acuosa*. En dicho modelo (ver Figura V.1), se formula un circuito equivalente compuesto por tres subcircuitos en serie, cada uno de los cuales está a su vez formado por la combinación en paralelo de un elemento de conductancia, G , y otro de capacitancia, C . Cada uno de estos subcircuitos describe respectivamente a:

- Disolución acuosa cargada.
- Capa de unión entre la disolución cargada y la membrana iónica.
- Membrana iónica y disolución acuosa receptora, asumidas como una sola fase.

De un modo similar, Coster y colaboradores^[18] describen un modelo teórico para membranas composite utilizadas en procesos de ultrafiltración. En dicho modelo, también se describen los distintos componentes mediante circuitos equivalentes en serie, que incluyen elementos de conductancia y capacitancia conectados en paralelo. En este caso, cada una de las disoluciones acuosas es considerada como una unidad independiente, en la que, el hecho

^[11] Dygas, J.R., Fafilek, G., Durakpasa, H. and Breiter, M.W., *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 553 (1993)

^[12] Metikoš-Huković, M., Babić, R., Grubač, Z. and Brinić, S., *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 772 (1994)

^[13] Hanai, T., Zhao, K., Asaka, K. and Asami, K., *J. Membrane Sci.*, **64**, 153 (1991)

^[14] Islam, M.A., Nikolov, N.D. and Nikolova, J.D., *J. Membrane Sci.*, **84**, 29 (1993)

^[15] Benavente, J. and Jonsson, G., *J. Membrane Sci.*, **80**, 275 (1993)

^[16] Benavente, J., Hernández, A. and Jonsson, G., *J. Membrane Sci.*, **80**, 285 (1993)

^[17] Zhao, K., Yasuhiro, M., Asaka, K., Asami, K. and Hanai, T., *J. Membrane Sci.*, **64**, 163 (1991)

^[18] Coster, H.G.L., Kim, K., Dahlan, K., Smith, J.R. and Fell, C.J.D., *J. Membrane Sci.*, **66**, 19 (1992)

de utilizar electrolitos hace despreciable el término correspondiente a la capacitancia y son descritas por conductancias simples. Por otro lado, la membrana es desglosada en los dos componentes que caracterizan a las membranas composite, la capa superficial y las restantes subcapas, representándose también cada uno de estos componentes por un subcircuito formado por conductancia y capacitancia en paralelo. El circuito equivalente total queda en este caso como se muestra en la Figura V.2.

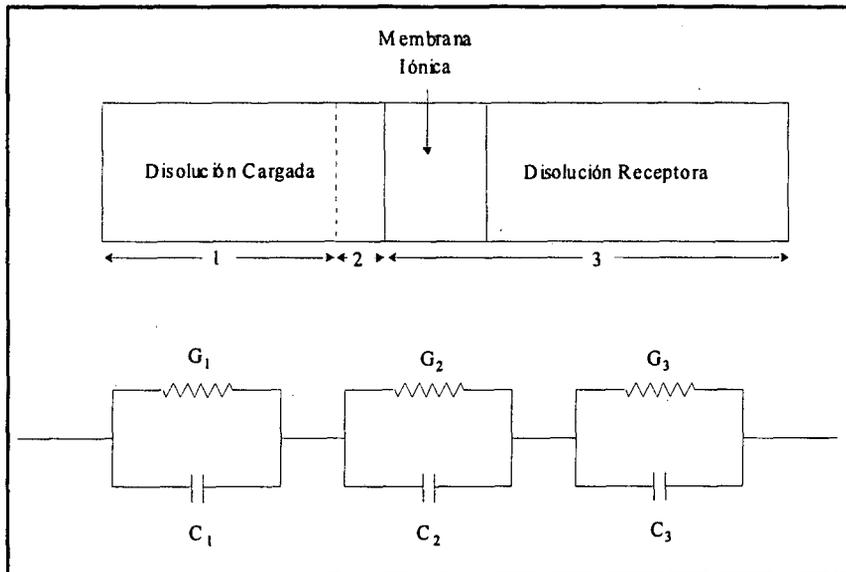


Figura V.1. Esquema de un sistema de membrana de intercambio iónico y su circuito equivalente^[17]

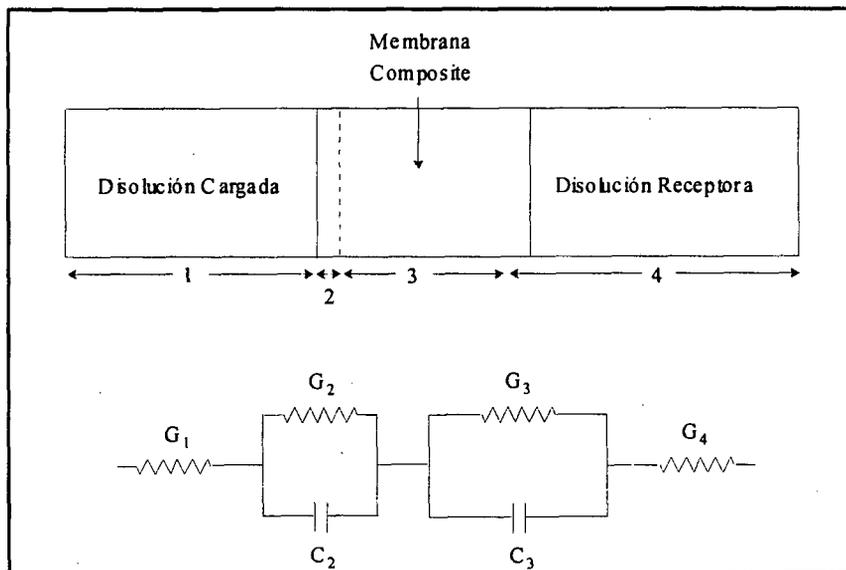


Figura V.2. Esquema de un sistema de membrana composite y su circuito equivalente^[18]

Resumiendo la información descrita hasta el momento, tenemos en primer lugar el hecho conocido de la inestabilidad de las membranas líquidas soportadas, debida, ya sea por procesos osmóticos o por los efectos de solubilidad y agitación, a la pérdida de la disolución orgánica del interior de los poros. En segundo lugar, conocemos la técnica de la Espectroscopía de Impedancia, la cual nos permite hacer mediciones *in situ* de sistemas de membranas líquidas soportadas durante los experimentos de separación. Es pues razonable pensar en relacionar ambos hechos. Durante un experimento de separación, la inestabilidad de la MLS debe conllevar sin duda, cambios en sus propiedades dieléctricas, los cuales pueden ser estudiados y cuantificados mediante medidas de impedancia. El desarrollo de estas medidas, y su correlación con las causas que provocan la inestabilidad en las membranas líquidas soportadas, es el objetivo del presente capítulo de esta memoria.

La coherencia de nuestro punto de partida se ve reforzada tras la muy reciente aparición de un trabajo realizado por Zha y colaboradores^[19] sobre el estudio de la estabilidad de MLSS mediante Espectroscopía de Impedancia. En dicho estudio, realizado para un sistema de transporte de fenol, se siguió un procedimiento muy similar al anteriormente descrito en el trabajo de Coster y colaboradores, e ilustrado en la Figura V.2. En este caso, la membrana líquida es dividida en tres zonas, una central que contiene la disolución orgánica, y a cada uno de sus lados, una zona en la cual los poros se encuentran vacíos debido a las pérdidas de membrana líquida producidas. Estas tres zonas no tienen una configuración fija, sino que van variando con el tiempo, a medida que aumentan las pérdidas de disolución orgánica del interior de los poros.

El comportamiento eléctrico de la MLS es descrito por la sucesión en serie de tres elementos de conductancia y capacitancia en paralelo. Mediante un complejo procedimiento matemático, midiendo la conductancia y la capacitancia total del sistema para varios valores de frecuencia, pueden calcularse los valores individuales para cada una de las tres zonas anteriormente descritas. De esta manera, puede conocerse si la inestabilidad es mayor en la interfase de unión con la disolución cargada o con la receptora, y relacionar este hecho con las distintas composiciones de ambas disoluciones acuosas.

En nuestro caso, sin olvidar la caracterización eléctrica de la membrana líquida, nos

[19] Zha, F.F., Coster, H.G.L. and Fane, A.G., *J. Membrane Sci.*, **93**, 255 (1994)

centraremos más en la relación que dichas propiedades tienen con su estabilidad. Para ello, hemos desarrollado una serie de trabajos experimentales que se describen a continuación.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS

- Nitrato de Neodimio(III) ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$), Sólido PA, Fluka AG (Suiza)
- Naranja de Xilenol, sal tetrasódica ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$): Sólido, PA, Fluka AG (Suiza)
- Bromuro de cetilpiridinio, monohidratado ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$): Sólido, P, Lachema (República Checa)
- Nitrato Sódico (NaNO_3): Sólido PA, Merck (Alemania)
- Hidróxido Sódico (NaOH): Sólido, 97% PA, Panreac (España)
- Cloruro de Plomo(II) (PbCl_2): Sólido PA, Panreac (España)
- Ácido Etilendiaminotetracético, sal disódica (AEDT): Sólido PA, Panreac (España)
- Ácido Acético (CH_3COOH): 96% PA, Panreac (España)
- Ácido Nítrico (HNO_3): 60% PA, Panreac (España)
- Ácido Clorhídrico (HCl): 37,5% PA, Panreac (España)
- Amoníaco ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$): 30% PA, Panreac (España)
- Alcohol Etilico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): 96% PA, Panreac (España)
- Ácido di-(2-etilhexilfosfórico), 96% PA, BDH (Inglaterra)
- Keroseno, Aldrich (España)

DISOLUCIONES

- La disolución stock de neodimio fue preparada, a una concentración de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, mediante el procedimiento descrito en el Capítulo II.
- Disolución stock de Naranja de Xilenol $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y acidificada con gotas de ácido nítrico $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Disolución stock de Bromuro de Cetilpiridinio (CPB) $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ y 20% v/v en etanol.
- Disolución de AEDT $4,968 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, estandarizada frente a patrón de cloruro de plomo(II) (previamente recristalizado) y naranja de xilenol como indicador.
- Disoluciones reguladoras de acético/acetato, preparadas con ácido acético y posterior adición de amoníaco, purificado isotónicamente, hasta el pH deseado. El hidróxido

- amónico fue previamente purificado mediante obtención del amoníaco y su posterior disolución en agua bidestilada.
- Disolución del reactivo para la determinación en el sistema FIA preparada como sigue: en primer lugar se prepara la disolución tampón como ya se ha indicado, a una concentración de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y pH 4,5 o 5,5 según los casos. Se le adiciona posteriormente la cantidad de naranja de xilenol necesaria para alcanzar la concentración de $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Por último se adiciona el CPB (concentración final de $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) previamente disuelto en etanol (contenido final 4% v/v).
 - Disoluciones cargadas para las experiencias de permeación: se toma el volumen necesario de la disolución stock de neodimio. Posteriormente, se ajusta el pH con HNO_3 o NaOH diluidos hasta el valor necesario en cada caso, y finalmente se ajusta la fuerza iónica hasta un valor de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ con NaNO_3 . Las disoluciones blanco se prepararon del mismo modo pero en ausencia de neodimio.
 - Disoluciones receptoras para las experiencias de membranas líquidas, preparadas con HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
 - Disoluciones orgánicas usadas como membranas líquidas, preparadas tomando la cantidad necesaria de D2EHPA mediante pesada y enrasando hasta el volumen deseado con keroseno, previamente purificado mediante sucesivos lavados con NaOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, para, finalmente, lavar con agua hasta que la prueba de cloruros fue negativa.

APARATOS

- Medidor de Impedancias (Precision LCRmeter) HP4285A (75KHz-35MHz), Hewlett-Packard (Estados Unidos).
- Espectrofotómetro VIS Novaspec II, Pharmacia (Suecia).
- Registrador Labograph E586, Metrohm (Suiza).
- Bomba Peristáltica M312, Gilson (Francia).
- Tubos de Tygon para bomba peristáltica de d.i.=1,14 y 1,42 mm, Elkay (Estados Unidos).
- Válvula de Inyección modelo 1106, Omnifit (Gran Bretaña).
- pH-metro modelo 506, Crison (España).

- Electrodo combinado Ag/AgCl U455-S7, Ingold (Suiza).
- Cubeta FIA DE 80 μ l de volumen y 10 mm de paso de luz, Hellma (Alemania).
- Capilares de teflón de d.i.= 0,7 mm, Tecator (Suecia).
- Agitador magnético, Selecta (España).
- Célula de metacrilato para transporte de especies con membranas líquidas soportadas de fabricación propia, provista de dos electrodos fabricados con malla de acero inoxidable.
- Fuente de alimentación de potencial variable de fabricación propia.
- Tacómetro, DZM 1, 5/20000, IKA-Tron (Alemania)
- Membranas de polidifluorovinilideno, GVHP 047 00, con tamaño medio de poro de 0,22 μ m, grosor de 125 μ m y 75% de porosidad, Millipore (Estados Unidos).
- Membranas de polidifluorovinilideno, HVHP 047 00, con tamaño medio poro de 0,45 μ m, grosor de 125 μ m y 75% de porosidad, Millipore (Estados Unidos).
- Membranas de politetrafluorovinilideno, SM 11807, con tamaño medio de poro de 0,2 μ m, grosor de 65 μ m y 75% de porosidad Sartorius (Alemania).

TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

En las experiencias de permeación de neodimio a través de membranas líquidas soportadas, la concentración de dicho metal fue monitorizada mediante el sistema de Análisis por Inyección en Flujo descrito en el Capítulo II de esta memoria, y previamente aplicado en estudios de este tipo como se ha visto en el Capítulo III.

Los parámetros dieléctricos asociados a las membranas líquidas soportadas fueron evaluados mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia, que será introducida a continuación.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA^[20,21]

Cuando analizamos los fenómenos que tienen lugar en una interfase, observamos cómo se producen variaciones en las propiedades físicas, especialmente eléctricas, y cómo la conductividad total del sistema se ve reducida debido a la polarización de cargas que tiene lugar. Si nosotros aplicamos una diferencia de potencial en dicha interfase, los fenómenos producidos dependerán de las características propias de nuestra interfase. Por tanto, el estudio de estos fenómenos nos permitirá realizar una caracterización de los sistemas que forman esta interfase.

La *Espectroscopia de Impedancia* (IS) es una técnica electroquímica de corriente alterna, relativamente nueva, y que nos permite caracterizar gran número de las propiedades eléctricas de los materiales y de las interfaces que forman con electrodos conductores. Es aplicable al estudio tanto de sólidos como de líquidos, los cuales pueden presentar cualquier tipo de propiedades eléctricas: compuestos iónicos, semiconductores, materiales dieléctricos, etc.

El fundamento de esta técnica se encuentra en la aplicación de un estímulo eléctrico de magnitud conocida, ya sea un potencial o una corriente, a través de los electrodos en contacto con el material en estudio, y la posterior observación de la respuesta proporcionada por la corriente o el potencial resultantes.

Aunque el estímulo eléctrico aplicado puede ser de diferente naturaleza, el más extendido, por la mayor sencillez de los resultados obtenidos, consiste en aplicar a la interfase un potencial $v(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$, asociado a una sola frecuencia, $\nu = \omega/2\pi$, y medir la magnitud, I_m , y el desplazamiento de la fase, θ , (o los componentes real e imaginario) de la corriente resultante para dicha frecuencia, es decir: $i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$.

Sobre esta base, podemos definir la **Impedancia** del sistema, Z , como la relación existente entre el potencial aplicado y la corriente creada, esto es, $Z(\omega) = v(t)/i(t)$. De la propia definición se desprende que el módulo de la impedancia, $Z = V_m/I_m$, se corresponde con la expresión de la *Resistencia*, así pues, el concepto de impedancia está íntimamente ligado al de la resistencia, siendo el primero de ellos más general, al tener en cuenta también la diferencia

^[20] Macdonald, J.R. and Johnson, W.B., in Macdonald, J.R., *"Impedance Spectroscopy"*, John Wiley and Sons, New York (1987)

^[21] Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D. and Robinson, J., *"Instrumental Methods in Electrochemistry"*, Ellis Horwood Limited, Chichester (1985)

de fase producida entre el potencial y la corriente.

Como hemos visto, la impedancia, así como los parámetros asociados que veremos más adelante, son magnitudes vectoriales, y como tales pueden ser representados en el plano utilizando tanto las coordenadas rectangulares como las polares (ver Figura V.3). En ella, podemos ver que las coordenadas rectangulares real e imaginaria son respectivamente: $\text{Re}(Z)=Z'=Z \cos(\theta)$, denominada *Resistencia*, y $\text{Im}(Z)=Z''=Z \sin(\theta)$, denominada *Reactancia*. Por otro lado, las coordenadas polares son: $Z=(Z'^2+Z''^2)^{1/2}$ y $\theta=\tan^{-1}(Z''/Z')$.

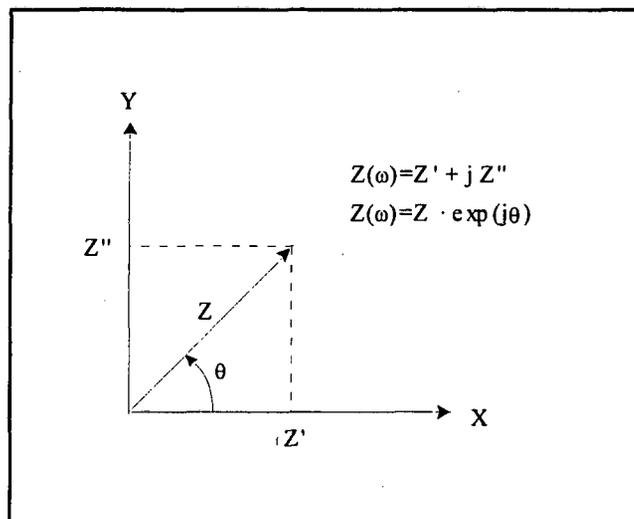


Figura V.3. Representación del vector Impedancia en coordenadas rectangulares y polares

La utilización de la representación gráfica del vector Impedancia en sus coordenadas rectangulares es una de las herramientas más utilizadas para el análisis de los resultados obtenidos mediante Espectroscopía de Impedancia. En general, suele representarse el valor de Z' en el eje de abscisas y el de Z'' cambiado de signo, en el de ordenadas, siendo la frecuencia el parámetro a variar. Este tipo de representaciones gráficas reciben el nombre de diagramas de impedancia compleja o diagramas de Argand.

En general, los parámetros utilizados en la Espectroscopía de Impedancia se denominan *Inmitancias*. Además de la **Impedancia**, Z , existen otras magnitudes que son utilizadas frecuentemente, como la **Admitancia**, Y , inversa de la impedancia. Otros son la **Función Módulo**, M , y su inversa, la **Permitividad Dieléctrica** o **Constante Dieléctrica Compleja**, ϵ . A continuación se muestran algunas de las expresiones que suelen utilizarse más habitualmente, así como la relación entre las distintas inmitancias.

Tabla V.1. Descripción de las Inmitancias y relaciones entre ellas

Impedancia

$$Z(\omega) = R(\omega) - jX(\omega)$$

R: Resistencia

X: Reactancia

$$X(\omega) = (\omega \cdot C(\omega))^{-1}$$

C: Capacitancia

Admitancia

$$Y = Z^{-1}$$

$$Y(\omega) = G(\omega) + jB(\omega)$$

G: Conductancia

B: Susceptancia

$$B(\omega) = \omega \cdot C(\omega)$$

C: Capacitancia

Función Módulo

$$M = j\omega \cdot C_c \cdot Z$$

C_c : Capacitancia de la celda vacía

$$C_c = \epsilon_0 \cdot A_c \cdot l^{-1}$$

ϵ_0 : Permitividad del espacio vacío

A_c : Área de los electrodos

l : Separación entre los electrodos

Permitividad Dieléctrica

$$\epsilon = M^{-1} = (j\omega \cdot C_c)^{-1} \cdot Y$$

En general, los sistemas formados por los materiales en estudio y los electrodos utilizados en las medidas de impedancia presentan unas propiedades fisicoeléctricas complicadas. La interpretación y obtención de un modelo que explique los datos experimentales suele ser tarea engorrosa. Es por esto, que el procedimiento más habitual consiste en idear *circuitos equivalentes* (formados por resistencias, condensadores e inductores) cuya impedancia total suponga una buena aproximación a la impedancia experimental del sistema. En la introducción de este capítulo ya se mencionaron algunos de estos circuitos equivalentes, y se vio como, mediante un cuidadoso análisis de sus características, pueden identificarse las diferentes partes que componen el material en estudio, así como sus diferentes contribuciones a la impedancia total del sistema.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para realizar el estudio de la estabilidad de las membranas líquidas soportadas, hemos utilizado el sistema ya conocido de separación de tierras raras en medio nitrato mediante membranas líquidas soportadas impregnadas con una disolución de ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) disuelto en keroseno.

Dentro del procedimiento experimental seguido, podemos diferenciar tres apartados:

1. *Modificación de la celda de permeación* utilizada para el transporte de lantánidos mediante membranas líquidas soportadas (ver Capítulo III). Para ello, se fabricaron distintos tipos de electrodos, que fueron acoplados en ambas cavidades de nuestra celda, con el fin de realizar medidas de los distintos parámetros dieléctricos que caracterizan a la membrana líquida soportada (MLS).
2. *Estudio de la estabilidad de la MLS* utilizada para el transporte de lantánidos mediante el seguimiento de la evolución temporal de la admitancia del sistema.
3. *Correlación de los datos de estabilidad de la MLS con el transporte de lantánidos a través de ella.*

1. Modificación de la Celda de Permeación

La celda utilizada para el estudio de impedancia de MLS fue idéntica a la mostrada en la Figura III.2 de esta memoria. En ella se realizaron las modificaciones necesarias para incorporar dos electrodos fabricados con una malla de acero inoxidable cuyos hilos presentaban un diámetro de 0,25 mm. La utilización de electrodos fabricados con mallas se debió a la necesidad de no bloquear el paso de las especies en disolución hacia la MLS.

En primer lugar se estudió una configuración formada por dos electrodos cuadrados, de 75 mm de lado, colocados a ambos lados de la membrana y a igual distancia de ella, de manera que la separación entre dichos electrodos quedó fijada en 26 mm. Los electrodos fueron firmemente sujetos a la celda mediante soportes de metacrilato. En la Figura V.4 se muestra esquemáticamente la colocación de estos electrodos cuadrados en el interior de la celda de permeación.

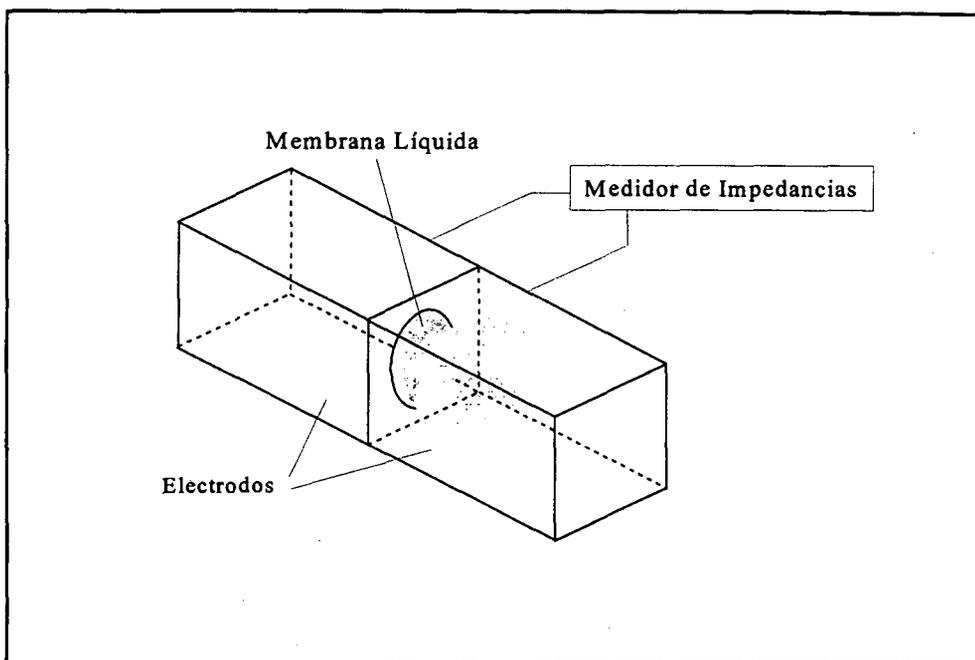


Figura V.4. Esquema de la Celda de MLS con los electrodos cuadrados acoplados

Una vez contruidos y acoplados los electrodos, deben ser conectados al medidor de impedancias. Dicho medidor de impedancias consta de cuatro terminales, dos para la aplicación del potencial, y otros dos que corresponden a la corriente. Las conexiones fueron realizadas siguiendo la configuración 4T con cables coaxiales^[22] que se muestra en la Figura V.5.

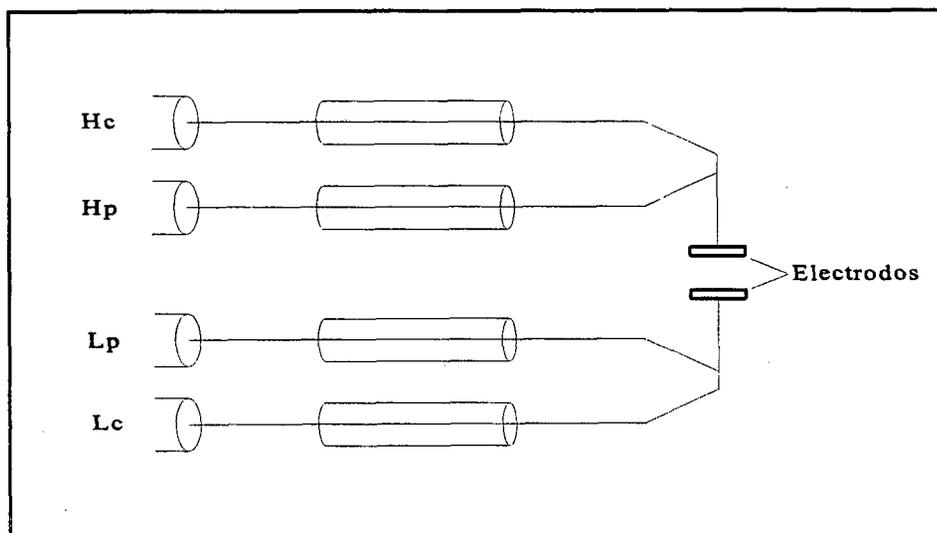


Figura V.5. Conexión de los terminales del Medidor de Impedancia a la celda

^[22] Honda, M., "The Impedance Measure Handbook", Yokogawa-Hewlett-Packard LTD. (1989)

Para realizar la verificación del funcionamiento de nuestro sistema de electrodos, llevamos a cabo la medida de la constante dieléctrica, ϵ , de un compuesto sencillo como el agua. Para ello, se siguieron los siguientes pasos:

- Calibración del equipo de medida en posiciones de *abierto* y *corto*^[22]. Estas medidas se realizan colocando los conectores libres y unidos entre sí respectivamente.
- Medición de la constante dieléctrica de la celda de permeación vacía, ϵ_v .
- Medición de la constante dieléctrica total del sistema formado por la celda de permeación conteniendo agua en su interior, ϵ_t .
- Cálculo de la constante dieléctrica del agua, ϵ_w , de la forma: $\epsilon_w = \epsilon_t - \epsilon_v$.

Como veremos más adelante, los resultados de ϵ_w obtenidos fueron muy similares a los tabulados, sobre todo a bajas frecuencias. No obstante, se observó una deriva temporal de la señal, la cual aumentaba en presencia de disoluciones electrolíticas en contacto con los electrodos, lo cual nos dificultaba notablemente las medidas en los procesos de membrana líquida. Por esta razón, se construyó un nuevo sistema de electrodos consistentes en un disco construido con la misma malla de acero inoxidable antes mencionada, el cual fue soldado sobre un pequeño cilindro hueco fabricado del mismo material. Cada uno de los electrodos fue fijado en el interior de la ventana circular existente en la celda de permeación, de manera que estuviera en contacto directo con la membrana líquida soportada, minimizando así el efecto producido en la medida de impedancia por las disoluciones acuosas utilizadas. En la Figura V.6 se muestra esquemáticamente una ampliación de la ventana circular que contiene a la MLS, así como un detalle de los electrodos cilíndricos utilizados. Con el fin de producir una distribución homogénea del campo eléctrico entre los electrodos, se utilizaron tres puntos de conexión al medidor de impedancias repartidos uniformemente, para cada uno de ellos.

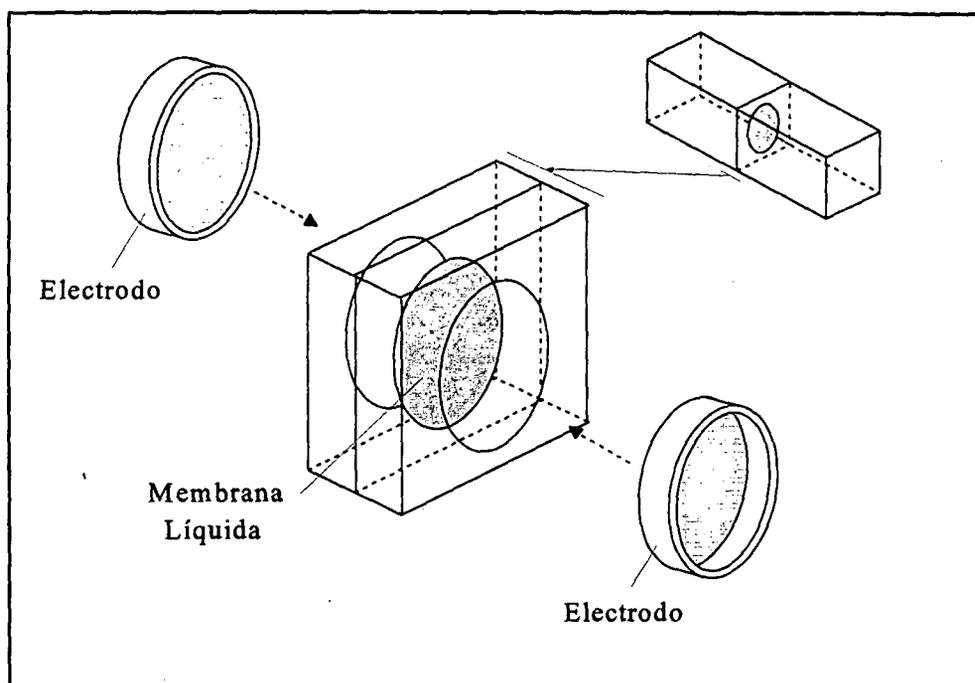


Figura V.6. Esquema de la colocación de los electrodos cilíndricos utilizados en las mediciones de impedancia

Con la utilización de estos electrodos se solventó el problema de la deriva temporal de la señal, con lo cual comenzamos el estudio de la estabilidad de las MLSs durante los procesos de transporte.

2. Estudio de la Estabilidad Temporal de la Membrana Líquida Soportada

Una vez resueltos los problemas anteriores, nos centramos en el estudio de nuestro sistema de separación. Para ello, se utilizó el sistema químico ya introducido en el Capítulo III, esto es: una disolución cargada con un metal lantánido, en nuestro caso el neodimio, en medio nitrato $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y pH 2,65, una disolución cargada de HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, y una membrana líquida inmovilizada en un soporte polimérico de polidifluorovinidileno (PVDF), de tamaño de poro $0,22 \mu\text{m}$, grosor $125 \mu\text{m}$ y porosidad 75 %, que fue impregnado con una disolución de ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ambas disoluciones acuosas fueron agitadas con una velocidad de 1300 r.p.m.

Como paso previo, se estudió la influencia de la magnitud de la diferencia de potencial aplicada, V_m . Macdonald y Johnson^[20] señalan que utilizando un potencial superior al potencial térmico, $V_T = RT/F = kT/e$ (25 mV a 25 C), puede perderse la linealidad en las ecuaciones que gobiernan la respuesta del sistema. Aquí, R designa a la constante de los gases, F al Faraday,

T la temperatura absoluta, k designa a la constante de Boltzmann y e a la carga del protón. En nuestro sistema comprobamos que en un amplio margen de potencial, 10-500 mV, la respuesta es independiente de la tensión aplicada. En posteriores experimentos, el potencial aplicado fue de 500 mV.

En la introducción de este capítulo, hemos visto que la inestabilidad de las membranas líquidas soportadas no depende del transporte de especies a través de ella. Por ello, para estudiar la evolución temporal de una membrana líquida, se realizaron sucesivos experimentos tomando como base para el estudio, el sistema blanco, esto es, en ausencia de lantánidos en la fase cargada. Así, se realizaron mediciones de conductancia, G , y susceptancia, B , (componentes real e imaginario de la admitancia) durante las primeras 50 horas de funcionamiento del sistema. En primer lugar se estudió el sistema en presencia del soporte sin impregnar, pasando posteriormente a estudiar su comportamiento en tres impregnaciones sucesivas con D2EHPA $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (realizadas como se indicó en el capítulo III). Por último, tras limpiar y secar el soporte, se volvió a estudiar el comportamiento del sistema en presencia de dicho soporte sin impregnar, con el fin de evaluar el efecto producido durante los experimentos realizados previamente.

3. Estudio de la Influencia de la Inestabilidad de la MLS sobre la Permeación de Tierras Raras mediante Espectroscopía de Impedancia

Siguiendo un procedimiento experimental similar al anteriormente descrito, se relacionó la estabilidad de la membrana líquida con la variación temporal de la admitancia del sistema, en este caso durante las 30 primeras horas de su funcionamiento. Además, en esta ocasión, para cada uno de los experimentos se verificó la permeabilidad de Nd^{3+} a través de la MLS en tres ocasiones sucesivas. Estos experimentos de permeabilidad se realizaron de modo similar al indicado en el Capítulo III. El tiempo de medición de la permeabilidad se fijó en una hora, siendo el tiempo inicial de cada una de las tres mediciones, $t=1 \text{ h}$, $t=19 \text{ h}$ y $t=29 \text{ h}$, respectivamente, desde el inicio del experimento. En todos los casos, para cada uno de los tiempos iniciales, se fijó la concentración de Nd^{3+} en la disolución cargada a $4,58 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ mediante la adición del volumen necesario de la disolución stock. Para mantener el volumen invariable, e igual a 200 ml, una porción del blanco, igual al volumen añadido, fue previamente extraída de la disolución cargada. Para cada uno de los experimentos, en la

segunda y tercera determinación del coeficiente de permeabilidad, se verificó que la totalidad del metal, procedente del experimento anterior, había pasado de la disolución cargada a la receptora. Asimismo, se midió la concentración inicial de Nd^{3+} en la disolución receptora, la cual fue sustraída al valor total en cada instante, para una correcta obtención del coeficiente de permeabilidad.

La correlación de estabilidad y permeabilidad para las membranas líquidas soportadas se realizó en distintas condiciones, las cuales son detalladas a continuación:

- En primer lugar se estudió el efecto producido por la sucesiva reimpregnación de un mismo soporte polimérico, en las mismas condiciones.
- Para delimitar la posible influencia del transporte en contra del gradiente de concentración cuando realizamos la segunda y tercera medidas del coeficiente de permeabilidad en cada experimento, se estudió el transporte de Nd^{3+} partiendo de una disolución receptora consistente en HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y cargada con $9,16 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, es decir, simulamos los experimentos de permeación realizados para 30 horas, pero en este caso con la membrana recién impregnada.
- A continuación, para conocer el efecto de las pérdidas de membrana líquida debidas a la solubilidad del disolvente orgánico utilizado en agua, se experimentó utilizando las dos disoluciones acuosas previamente saturadas en keroseno, con lo que minimizabamos dichas pérdidas.
- Como último factor, se estudió la influencia que sobre estabilidad y permeabilidad tienen las características del soporte polimérico. De este modo, se compararon los resultados anteriormente obtenidos con los tres soportes que se indican en la tabla siguiente. En ella, se muestran los datos correspondientes a las especificaciones proporcionadas por los respectivos fabricantes. La no disponibilidad de un soporte de polidifluorovinilideno (PVDF) con grosor inferior a $125 \mu\text{m}$, y ante la notable influencia que el grosor de la membrana líquida puede tener sobre su estabilidad, nos hizo elegir un material muy similar como el teflón (TFE), cuyo monómero es el mismo que en el caso del PVDF, sólo que se encuentra tetrasustituído por radicales fluor, en lugar de disustituído como en el caso del PVDF.

Tabla V.2. Especificaciones de los soportes poliméricos utilizados

Soporte	Suministrador	Material	Tamaño de Poro(μm)	Grosor(μm)	Porosidad(%)
GVHP047	Millipore	PVDF	0,22	125	75
HVHP047	Millipore	PVDF	0,45	125	75
SM11807	Sartorius	TFE	0,2	65	75

De los trabajos realizados, se han obtenido numerosos resultados, de los cuales, a continuación se muestran y discuten los más significativos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como en capítulos anteriores, presentaremos los resultados obtenidos de manera consecuente con el procedimiento experimental seguido. Así, desarrollaremos en primer lugar la puesta a punto del sistema de medida de impedancias, continuaremos con los estudios sobre la estabilidad de las membranas líquidas soportadas, realizados sobre el blanco del sistema, para concluir con las correlaciones encontradas entre esta estabilidad y la permeación de lantánidos a través de la membrana en distintas condiciones.

1. Modificación de la Celda de Permeación

Como ya se indicó, las primeras medidas se realizaron con dos electrodos construidos con sendas mallas de acero inoxidable situadas a ambos lados de la membrana líquida soportada (ver Figura V.4)

Para verificar el correcto funcionamiento del sistema de medida construido, seleccionamos el agua como patrón de referencia, y realizamos la determinación de su constante dieléctrica, ϵ_w . Para ello, se midió la permitividad de la celda de permeación, en primer lugar vacía, ϵ_v , y posteriormente, conteniendo agua, ϵ_a , y mediante sustracción, se obtuvo el valor de ϵ_w para el rango de frecuencias de trabajo del equipo de medidas de impedancia utilizado, de 75 KHz a 35 MHz. En la Figura V.7 se muestran los resultados obtenidos para valores de baja frecuencia. Se observa que, los valores de la permitividad dieléctrica del agua son prácticamente constantes y cercanos al valor real de 80, hasta valores de frecuencia ligeramente superiores a 1 MHz, concordando así con los datos de la literatura^[23]. Para valores superiores de frecuencia el valor de ϵ_w deja de ser constante y experimenta un aumento progresivo, siendo éste mucho mayor para los valores de frecuencia no incluidos en la figura indicada.

^[23] "Handbook of Chemistry and Physics", 63rd Edition, CRC Press, Boca Raton (1982-1983)

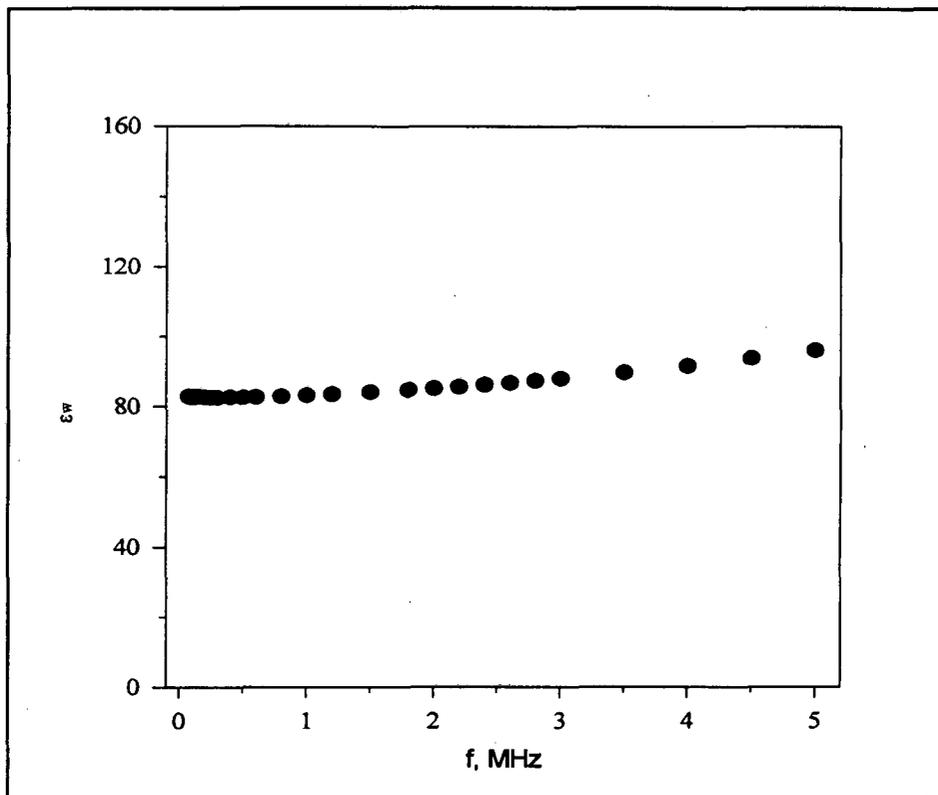


Figura V.7 Constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia

En todos los equipos de medición de impedancia, hay un valor de frecuencia máxima de trabajo. Esta frecuencia depende de las características de cada equipo, así como de la longitud de los cables y de los electrodos utilizados. Al superar este límite, las mediciones realizadas no son correctamente ajustadas por el equipo de medida^[22]. Para nuestro sistema, este valor se encuentra cercano a 1 MHz, por lo que en adelante siempre trabajaremos a valores de frecuencia inferiores a dicho valor.

El principal problema que presentaban estos electrodos eran la inestabilidad temporal de la señal. Dicha inestabilidad se hacía mucho mayor al aumentar la concentración salina de los electrolitos en contacto con los electrodos. En las Figuras V.8 y V.9 se muestran un ejemplo de la deriva observada en la conductancia y la susceptancia de un sistema formado por dos disoluciones acuosas de fuerza iónica $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (NaNO_3 y HNO_3 respectivamente) separadas por una membrana sin impregnar. Se observa cómo, en tan sólo una hora y media, el desplazamiento de la señal es considerable.

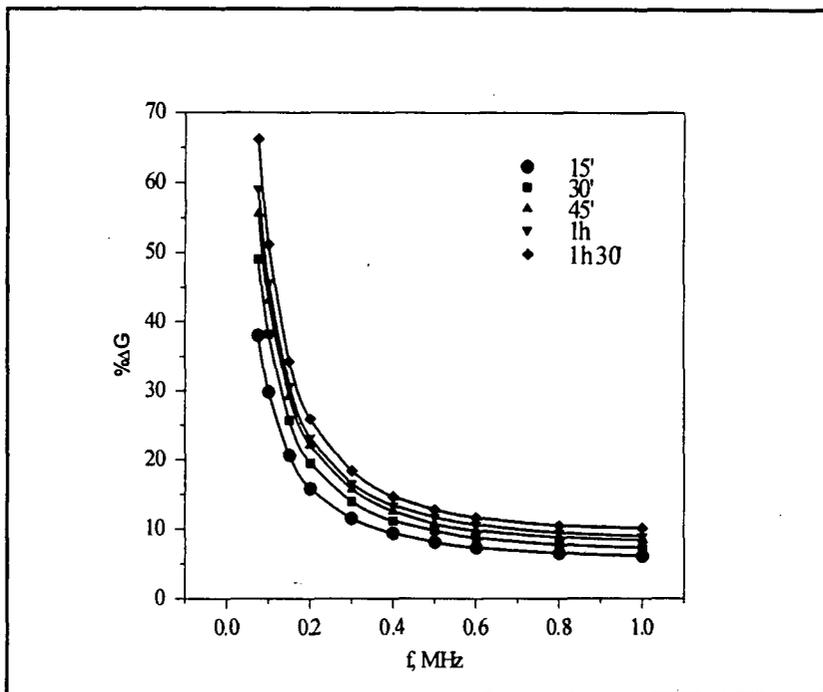


Figura V.8 Deriva de la conductancia del sistema de membrana con los electrodos de malla cuadrados mostrados en la Figura V.4

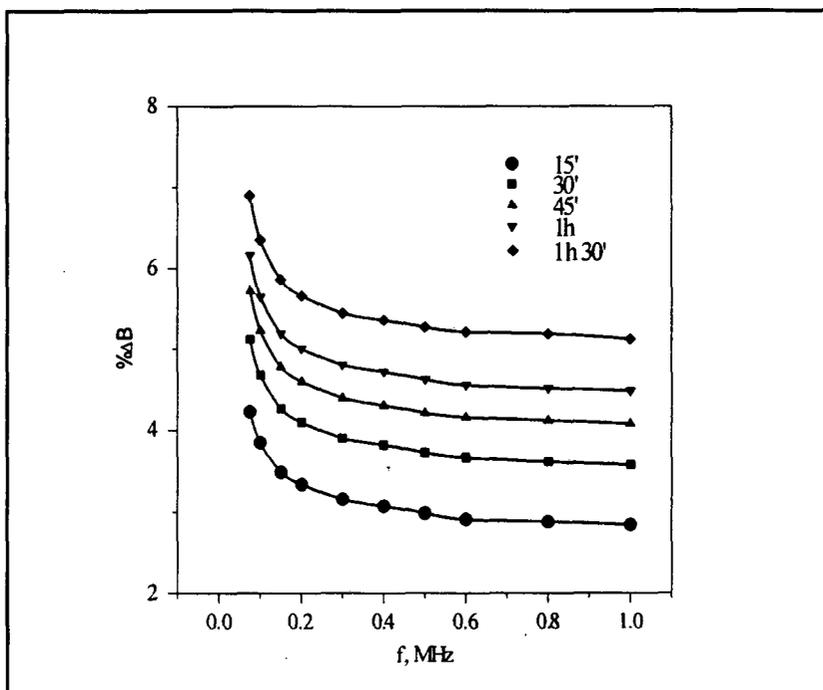


Figura V.9 Deriva de la susceptancia del sistema de membrana con los electrodos de malla cuadrados mostrados en la Figura V.4

A la vista de estos resultados, no resulta adecuada la utilización de este sistema de electrodos para realizar el seguimiento temporal de la estabilidad de membranas líquidas soportadas. La colocación de los electrodos, situados en las disoluciones acuosas, y no en

contacto con la membrana, hacen que las mediciones realizadas dependan mucho más de los fenómenos que tienen lugar en los electrolitos que no en la membrana. De aquí, la necesidad de desarrollar unos nuevos electrodos que minimicen la capa acuosa situada entre ellos y la membrana. Para ello, se construyeron dos electrodos de geometría cilíndrica, tal y como se describió anteriormente y que se muestran en la Figura V.5.

El primer factor a analizar debe ser, lógicamente, conseguir la estabilidad temporal de la señal medida. Para ello se repitió el estudio anterior, usando de nuevo un soporte polimérico sin impregnar, para que la presencia de la membrana líquida no tuviera ninguna influencia sobre las medidas de admitancia. En la Figuras V.10 y V.11 se muestran los resultados obtenidos para los nuevos electrodos, en condiciones idénticas a las utilizadas en los experimentos reflejados en las Figuras V.8 y V.9. Hemos mantenido las escalas utilizadas en los ejes, para una mejor comparación de los resultados.

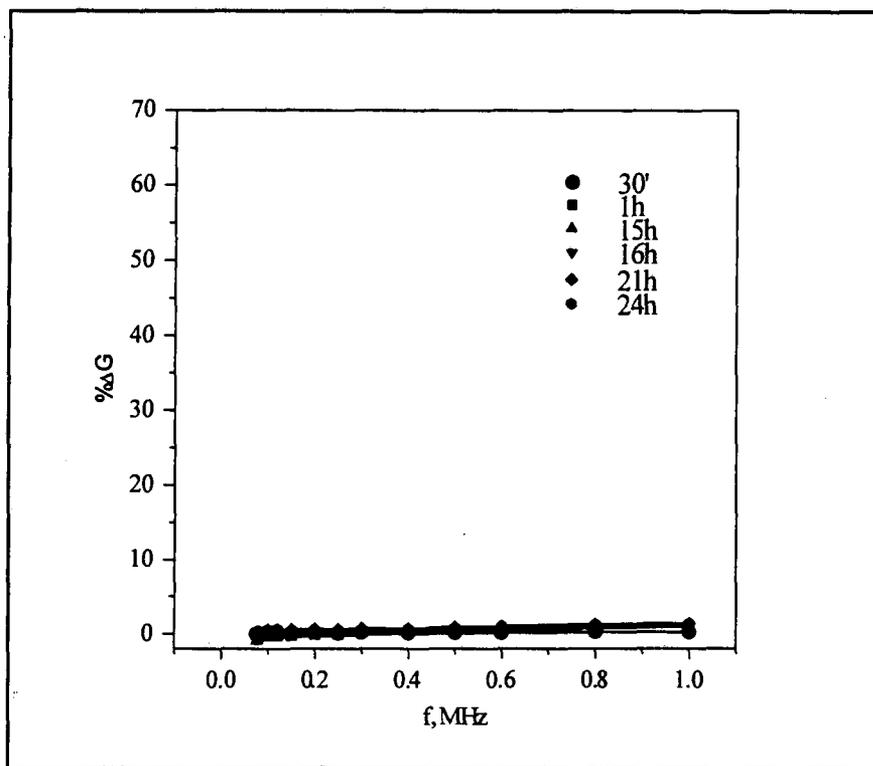


Figura V.10 Deriva de la conductancia del sistema de membrana con los electrodos de malla cilíndricos mostrados en la Figura V.6

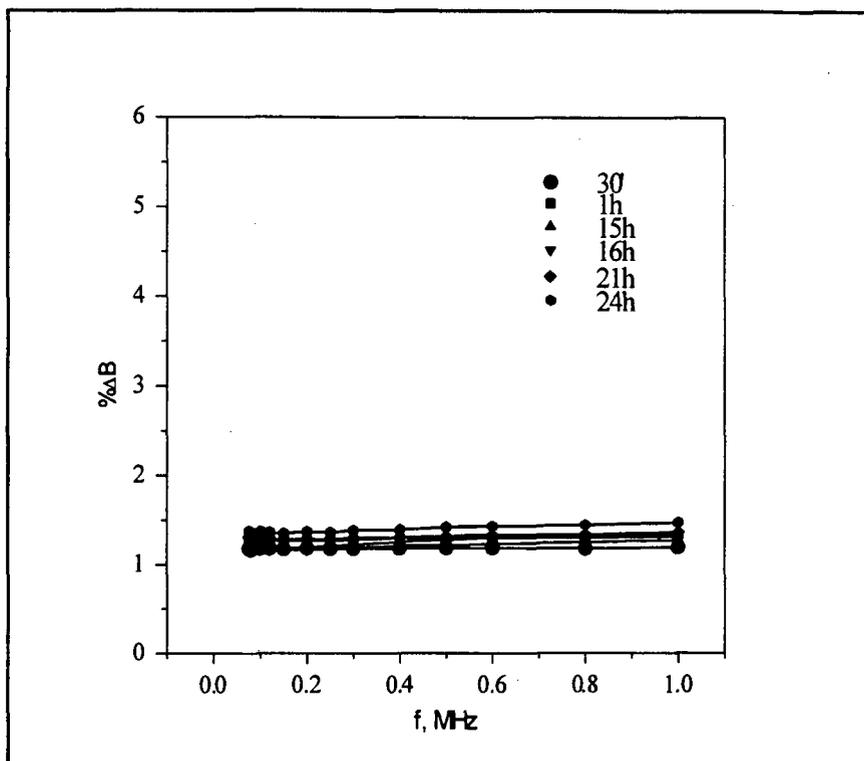


Figura V.11 Deriva de la susceptancia del sistema de membrana con los electrodos de malla cilíndricos mostrados en la Figura V.6

De los resultados obtenidos para ambos parámetros, se desprende que en este caso las variaciones son prácticamente nulas. Así pues, utilizando este par de electrodos en los sistemas de membrana líquida soportada, cualquier variación producida en los valores de G y B durante el tiempo de los experimentos de permeación, podrá ser correlacionada con los procesos que tengan lugar en la membrana líquida soportada.

2. Estudio de la Estabilidad Temporal de la Membrana Líquida Soportada

El primer parámetro estudiado fue la **diferencia de potencial aplicada** entre los electrodos, para confirmar el cumplimiento de la ley de Ohm para valores de potencial superiores a 25 mV, según se indicó anteriormente. En este caso se tomó un sistema de MLS en el que una disolución cargada blanco de NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y pH 2,65 y una disolución receptora de HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, agitadas a 1300 r.p.m., se situaron a ambos lados de una membrana líquida formada por una disolución de D2EHPA $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en keroseno. En las Figuras V.12 y V.13 se muestran los valores de G y B medidos en estas condiciones. Dado que en el rango de frecuencias de trabajo los resultados son muy similares, hemos elegido un valor intermedio, 400 KHz, para la discusión de los resultados.

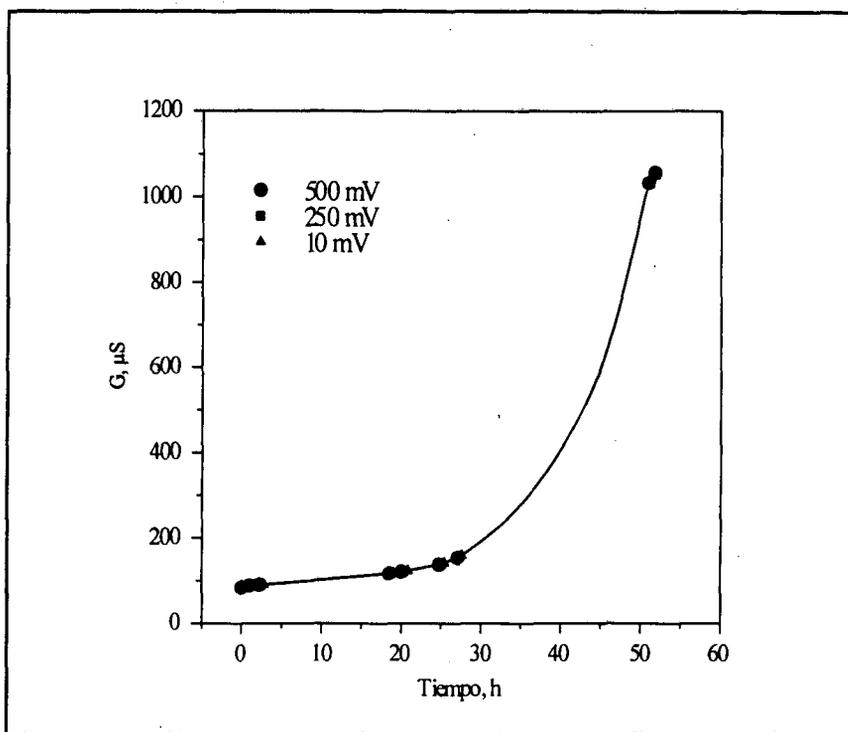


Figura V.12 Medición temporal de la conductancia del sistema de MLS para distintos valores del potencial aplicado, a 400 KHz

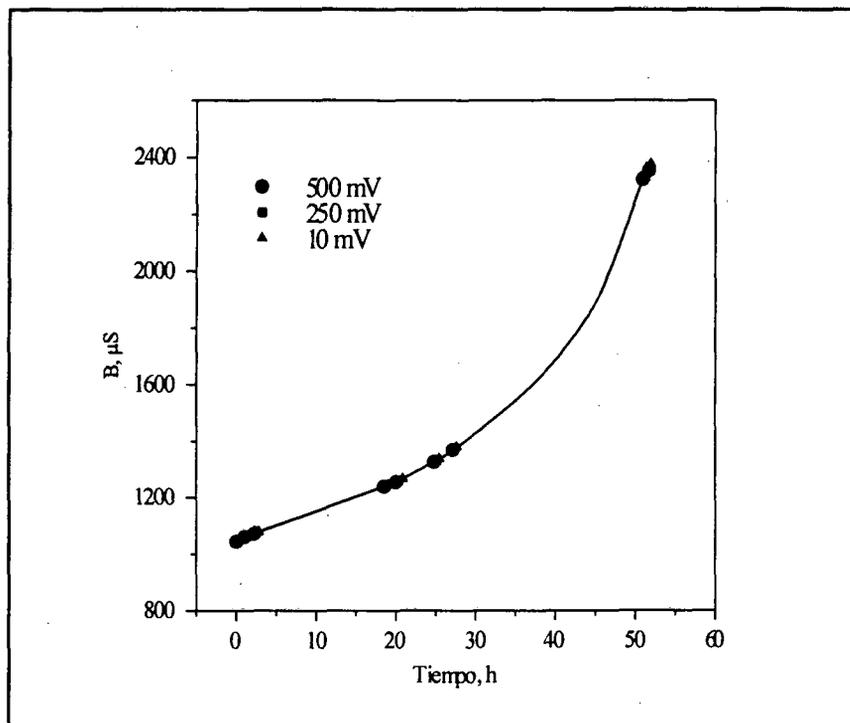


Figura V.13 Medición temporal de la susceptancia del sistema de MLS para diferentes valores del potencial aplicado, a 400 KHz

En estas gráficas, se hace inmediata la observación del distinto comportamiento observado, si comparamos con los obtenidos cuando la membrana se utilizó sin impregnar (ver Figuras V.10 y V.11). En este caso, podemos observar cómo, la presencia en el interior de los poros del soporte, de la disolución que actúa como membrana líquida, provoca un aumento en G y B al transcurrir el experimento. Este comportamiento será estudiado y analizado a continuación.

En segundo lugar, se observa que la variación del potencial aplicado durante el transcurso del experimento, no afectó a los valores de conductancia, G, y susceptancia, B. En adelante, utilizaremos la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos de 500 mV.

El siguiente estudio que se realizó fue la medición de la admitancia de nuestro sistema de MLS en una serie de experimentos en los que se reimpregnó de forma sucesiva el soporte polimérico. La primera y la última medición se realizaron sobre el soporte sin impregnar. La comparación de los distintos resultados obtenidos, se orienta a establecer una relación con la **estabilidad de la membrana líquida soportada**. Las condiciones utilizadas fueron idénticas a las del estudio anterior, utilizándose igualmente la disolución cargada en ausencia de metal para establecer el comportamiento del sistema de membrana como tal.

En las Figuras V.14 y V.15 se muestran los valores de G y B obtenidos, siguiendo esta metodología, para una frecuencia de 400 KHz, y tras la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos de 500 mV. Las mediciones se realizaron mediante el estudio del sistema de MLS durante 50 horas consecutivas para cada una de las curvas mostradas, las cuales se corresponden con la utilización del soporte nuevo sin impregnar, tres impregnaciones sucesivas del mismo, y una segunda medición con el soporte sin impregnar, pero ya utilizado en los experimentos anteriores. Las variaciones experimentadas por la admitancia de la MLS durante estos experimentos reflejará los cambios que tienen lugar en el interior de los poros del soporte polimérico empleado, durante dichos experimentos.

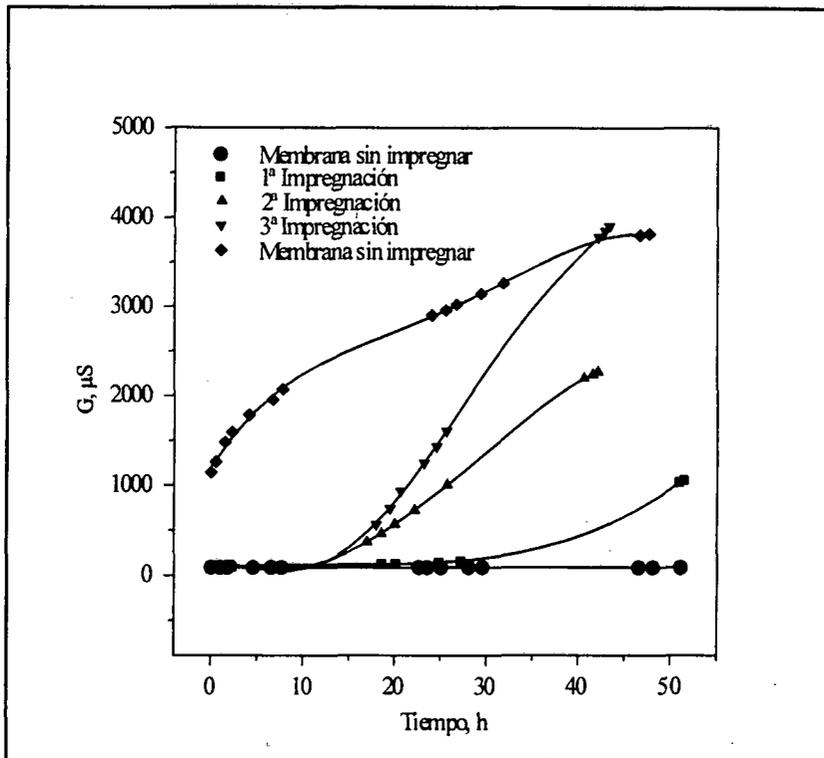


Figura V.14 Variación temporal de la conductancia de la MLS en sucesivos experimentos

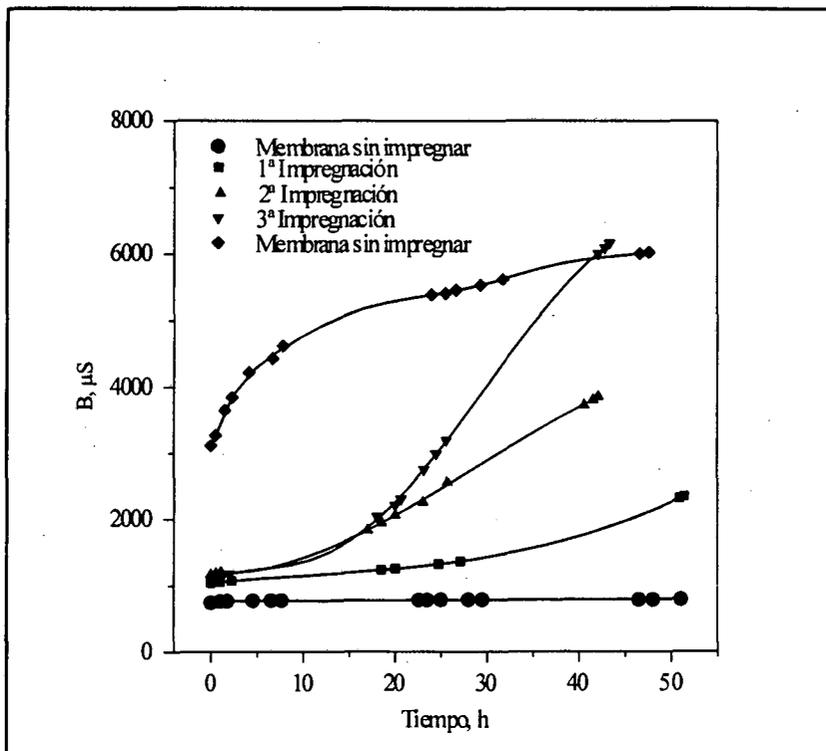


Figura V.15 Variación temporal de la susceptancia de la MLS en sucesivos experimentos

Para ambos parámetros, se observa un comportamiento similar. Como era de esperar, los valores de G y B permanecen invariables durante las 50 horas del experimento, cuando no hay impregnación, es decir, cuando los poros del soporte permanecen vacíos. Cuando dicho soporte fue impregnado con la disolución orgánica conteniendo el D2EHPA, se observó un ligero aumento en la magnitud de los parámetros estudiados. Esto es debido a la superior conductividad que presenta la membrana cuando contiene en los poros la disolución orgánica, en comparación con el caso anterior, en el que los poros estaban ocupados por aire.

Por otro lado, para cada una de las tres impregnaciones llevadas a cabo sobre el soporte polimérico, aparece un aumento gradual de la admitancia al transcurrir los experimentos. Este aumento se hace más acentuado en cada una de las sucesivas impregnaciones. La razón de estas variaciones de admitancia se atribuyen a las modificaciones que sufre la membrana líquida por el efecto del disolvente. Al entrar en contacto con la disolución orgánica, los poros del soporte polimérico experimentan un aumento en su tamaño o hinchado. Por otro lado, durante el experimento, se produce una pérdida de la membrana líquida, debido tanto a la solubilidad de sus componentes en las disoluciones acuosas como a los procesos de rozamiento provocados por la agitación de estas disoluciones. El espacio vacío en el interior de los poros, dejado por la membrana líquida perdida, es ocupado por la disolución acuosa en contacto con ella. La alta concentración iónica de estas disoluciones acuosas proporciona un aumento global de la conductividad del sistema.

El análisis individual de cada uno de los experimentos realizados con la membrana impregnada, nos indica una buena estabilidad de la MLS durante las 15-20 primeras horas del proceso. A partir de este punto, el aumento de admitancia refleja una mayor pérdida de la membrana líquida contenida en los poros. Por otro lado, analizando las tres reimpregnaciones sucesivas, se deduce que el soporte sufre un envejecimiento progresivo, debido al ensanchamiento creciente experimentado por sus poros. Así, aunque después de cada reimpregnación se recupera el valor inicial de admitancia, las pérdidas de disolución orgánica son mayores al aumentar el número de reimpregnaciones, como se deduce del mayor aumento en los valores de G y B.

Para confirmar el envejecimiento sufrido por el soporte, se repitió la medida con el soporte sin impregnar, pero previamente utilizado en los experimentos anteriormente expuestos. En la curva correspondiente a este estudio, se observa que también se tiende a unos valores

constantes de G y B, los cuales son sensiblemente mayores que aquellos correspondientes al soporte sin impregnar en su estado inicial. El mayor tamaño de poro que presenta el soporte después de su repetida utilización, permite una mayor ocupación de estos poros por parte de las disoluciones iónicas acuosas. Esto provoca un mayor valor inicial de la admitancia del sistema de membrana. Dicha admitancia experimenta un gradual aumento al ir aumentando la cantidad de disolución acuosa en el interior de los poros, y alcanza un valor estable, que supone el máximo, tanto para la conductancia como para la susceptancia. Según lo ya indicado, el menor espacio vacío existente entre los electrodos se traduce en mayores valores de admitancia respecto a los obtenidos para el soporte sin impregnar en su estado inicial.

Así pues, los resultados obtenidos nos permiten concluir que, la conocida inestabilidad que aparece en las membranas líquidas soportadas, puede ser detectada y cuantificada mediante la técnica de la Espectroscopía de Impedancia. Por otro lado, la no existencia de gradiente de presión osmótica en nuestro sistema de MLS nos permite identificar a los procesos de solubilidad y de pérdidas por agitación como los factores causantes de dicha inestabilidad. Estas conclusiones se verán reforzadas con los estudios del tercer y último apartado incluido en este capítulo, los cuales se muestran a continuación.

3. Estudio de la Influencia de la Inestabilidad de la MLS sobre la Permeación de Tierras Raras mediante Espectroscopía de Impedancia

Este estudio consistió en determinar la relación existente entre la inestabilidad detectada en la membrana líquida soportada y la permeación de un elemento lantánido, en nuestro caso el neodimio, a través de dicha membrana y para distintas condiciones.

En primer lugar se llevó a cabo un experimento similar al anteriormente descrito, en el cual se impregnó un mismo soporte con D2EHPA $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en tres ocasiones consecutivas, y tras ser colocado en la celda de permeación, se hizo un seguimiento de las variaciones de conductancia y susceptancia durante este período de tiempo. Simultáneamente, a tiempos predeterminados (1 h, 19 h y 29 h), se realizaron adiciones de Nd^{3+} en la disolución cargada hasta una concentración de $4,58 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, y se fijó el pH a 2,65. En estas condiciones, mediante el procedimiento descrito en el Capítulo III, se realizaron las tres mediciones correspondientes del coeficiente de permeabilidad del sistema. Los resultados de G y B obtenidos a 400 KHz, para un potencial aplicado de 500 mV, se muestran a continuación.

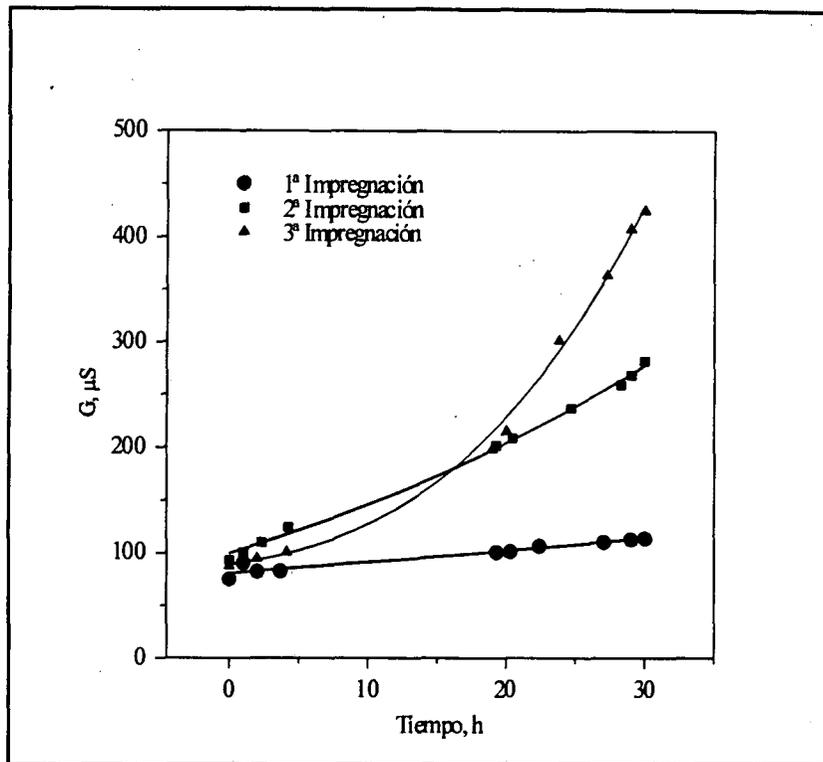


Figura V.16 Variación de la conductancia del sistema de MLS en presencia de transporte de Nd^{3+} en tres experimentos consecutivos

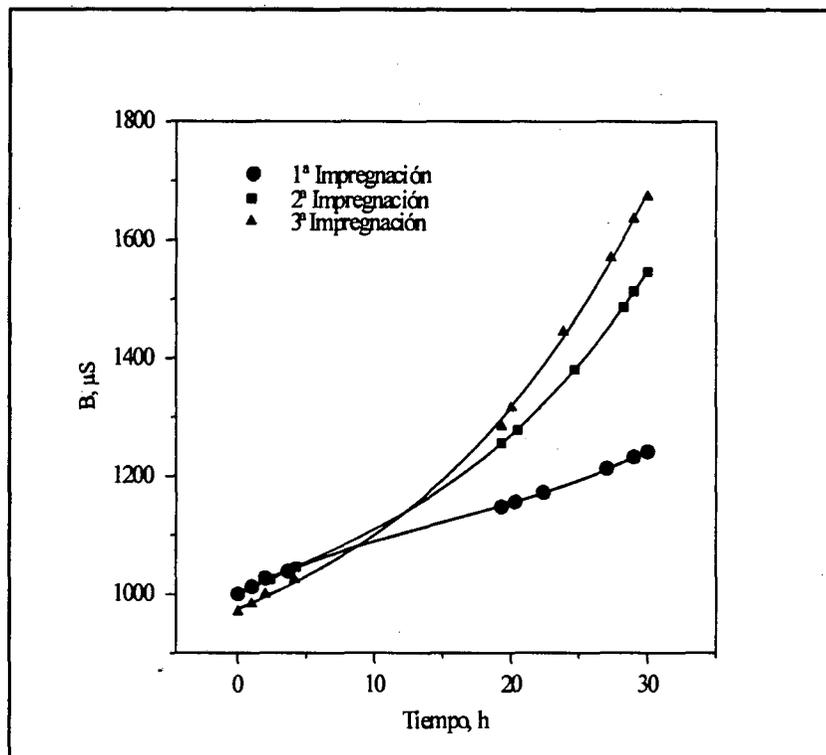


Figura V.17 Variación de la susceptancia del sistema de MLS en presencia de transporte de Nd^{3+} en tres experimentos consecutivos

Como es lógico, los resultados son prácticamente idénticos a los obtenidos para el blanco del sistema, pues la presencia de un ión lantánido en concentraciones traza apenas afecta a la admitancia del sistema.

Para completar el estudio, en la Figura V.18 se muestran los resultados de permeabilidad obtenidos en estos tres experimentos.

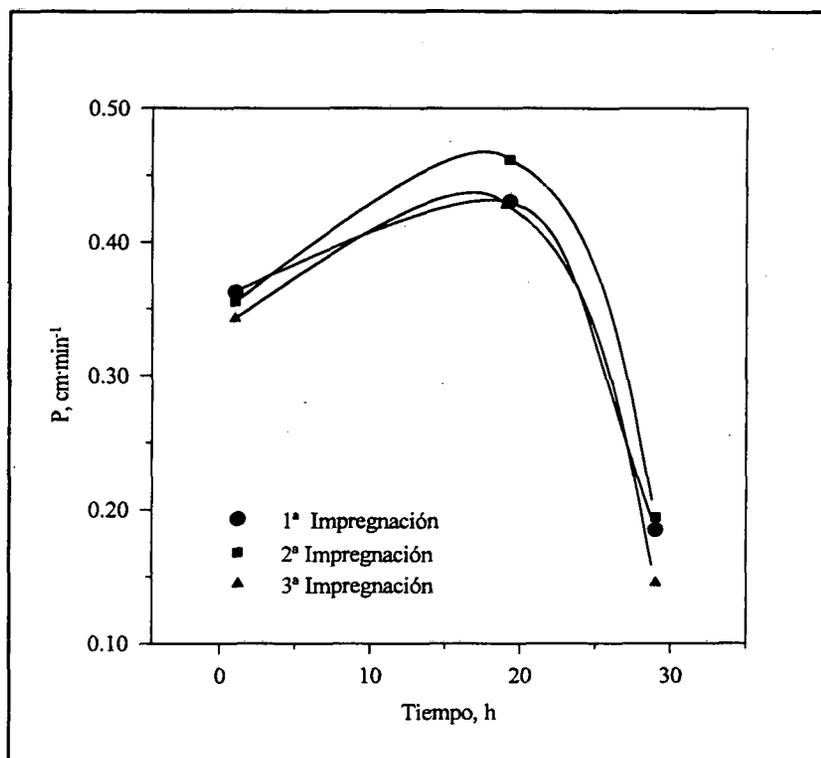


Figura V.18 Variación temporal de la Permeabilidad de Nd^{3+} para tres experimentos consecutivos

En esta figura, la utilización de las curvas nos permite una mejor visualización de la tendencia seguida por los datos obtenidos, la cual resulta ser prácticamente coincidente en las tres series de experimentos realizados. En primer lugar se observa un aumento de permeabilidad entre la medida realizada a 1 h y aquella llevada a cabo a las 19 h de iniciar el experimento. Posteriormente, el valor del coeficiente de permeabilidad sufre una brusca caída, lo que nos indica la pérdida de funcionalidad de nuestra membrana líquida soportada.

La forma de las curvas representadas, está íntimamente relacionada con las variaciones que sufre la membrana líquida durante el experimento, las cuales se pueden interpretar considerando dos causas distintas: por un lado, el ensanchamiento que sufren los poros del

soporte polimérico al ser impregnados, y por otro, las pérdidas de disolución orgánica que, como sabemos, se producen del interior de estos poros. Al principio del experimento, el ensanchamiento de los poros se traduce en un mayor contacto entre las disoluciones acuosas y orgánica, y por tanto, un aumento tanto de la admitancia como de la permeabilidad del sistema. Por otro lado, este ensanchamiento del poro, unido a los procesos de rozamiento y solubilidad ya conocidos, producen una continua pérdida de disolución orgánica del interior de estos poros. Esta pérdida provoca un espacio libre en el interior de los poros, el cual es ocupado por las disoluciones acuosas colindantes. El efecto que este fenómeno tiene sobre la admitancia del sistema es un aumento continuado debido a la mayor conductividad de la disolución existente entre los electrodos. Este comportamiento se vuelve a confirmar en los resultados expuestos en las Figuras V.16 y V.17, en las que también se reitera, cómo, la pérdida de disolución orgánica se hace mayor a partir de las 15-20 horas de funcionamiento.

Por otro lado, el efecto que sobre el coeficiente de permeabilidad tiene la pérdida de disolución orgánica del interior de los poros es más complejo. El coeficiente de permeabilidad mide la velocidad de transporte, por tanto, al disminuir el grosor de la membrana líquida, el transporte se hace más rápido, y por tanto se traduce en una mayor permeabilidad. No obstante, cuando las pérdidas de membrana líquida son excesivas, la funcionalidad de ésta decrece proporcionalmente al vaciado de los poros correspondientes, de ahí que, a partir de las 20 horas de funcionamiento, tiempo para el que sabemos que las pérdidas aumentan considerablemente, la permeabilidad experimenta una fuerte disminución.

Para completar las conclusiones extraídas, se estudiaron dos nuevos aspectos relacionados con nuestro sistema de membrana líquida. En primer lugar, la caída de permeabilidad producida entre la segunda y tercera medición de cada serie, podría deberse en parte a un defectuoso transporte en contra del gradiente de concentración de Nd^{3+} por parte de la MLS. Al inicio de la tercera de las permeaciones de cada serie, la concentración inicial de Nd^{3+} en la disolución receptora es el doble ($9,16 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) que en la disolución cargada ($4,58 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), procedente de los dos experimentos de permeación realizados anteriormente. Para cuantificar la posible contribución de este efecto sobre la caída de permeabilidad observada, se repitió el procedimiento anterior, pero partiendo de una disolución cargada inicialmente con $9,16 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Nd^{3+} , con lo que se utilizan las condiciones de transporte existentes tras 29 horas de funcionamiento, pero con la membrana líquida en su primera impregnación.

Por otro lado, si minimizamos la solubilidad en agua de los componentes de la disolución orgánica residente en los poros de la membrana, es lógico pensar que aumentaremos la estabilidad de nuestra membrana líquida soportada. Para comprobar este punto, se realizó un nuevo experimento de transporte, en el que las disoluciones acuosas cargada y receptora fueron previamente saturadas con keroseno, para así minimizar las pérdidas de éste durante el transcurso del experimento. El resto de condiciones experimentales fueron idénticas a las indicadas para la Figura V.18.

Los resultados del estudio de estos dos factores fueron comparados con los anteriormente obtenidos para el sistema inicial (Figuras V.16, V.17 y V.18). Esta comparación, mostrada a continuación, se realizó para una sola impregnación de cada uno de los tres soportes utilizados.

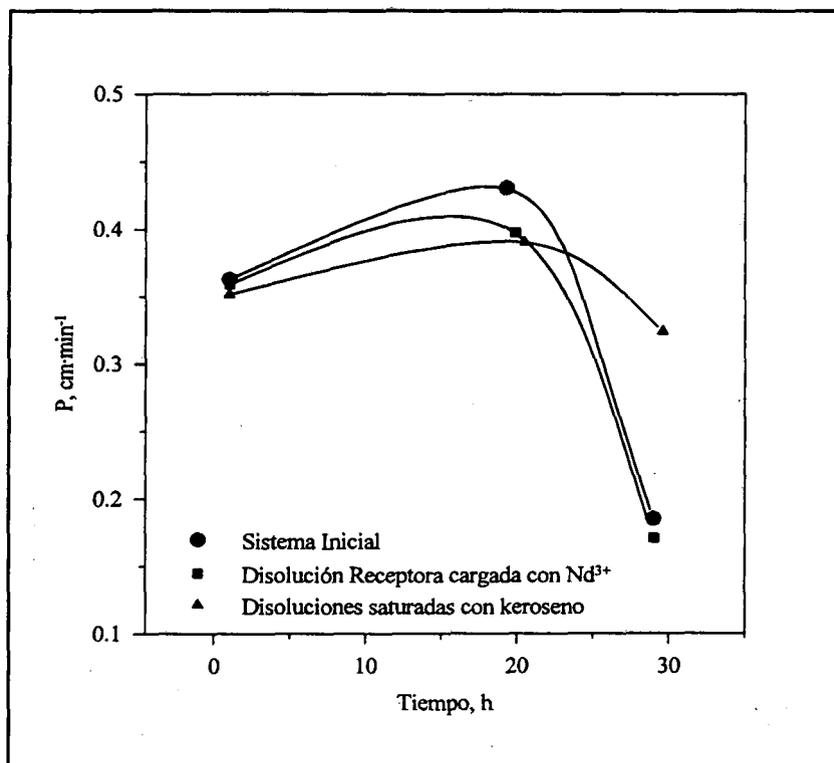


Figura V.19 Variación temporal de la permeabilidad de Nd^{3+} en las condiciones indicadas

Con los resultados mostrados en la Figura V.19 se confirman las conclusiones obtenidas anteriormente. En primer lugar, vemos que, como era de esperar, la presencia de Nd^{3+} en la disolución receptora no influye en la variación de la permeabilidad, es decir, el sistema se comporta bombeando Nd^{3+} en contra del gradiente de concentración. Por otro lado, al

minimizar las pérdidas por solubilidad en agua del disolvente orgánico utilizado en la MLS, disminuye notablemente la caída de permeabilidad experimentada entre la segunda y la tercera medición de ésta. No obstante, el resto de factores responsables de la inestabilidad (solubilidad del D2EHPA en agua y pérdidas por agitación) siguen produciendo, aunque en menor medida, la disminución del transporte de Nd^{3+} a través de la MLS.

En las Figuras V.20 y V.21 se recogen las variaciones de las componentes real e imaginaria de la admitancia de estos sistemas de membrana líquida. Tanto la conductancia como la susceptancia de los tres sistemas resultan similares, siendo las pequeñas variaciones observadas, atribuibles tan sólo a las diferencias existentes entre los tres soportes utilizados.

La similitud de la admitancia de los dos nuevos sistemas estudiados respecto a la del sistema inicial, resulta inmediata en el caso del estudio realizado utilizando una disolución receptora conteniendo inicialmente $9,16 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Nd^{3+} , dada la similitud también existente en la variación de los coeficientes de permeabilidad, como acabamos de ver. Sin embargo, el hecho de que la admitancia del sistema de MLS formado con disoluciones acuosas previamente **saturadas con keroseno** no experimente variación respecto al sistema inicial, necesita un análisis más detallado.

Sabemos que durante el proceso de permeación, se producen en los poros dos procesos simultáneos que modifican tanto la permeabilidad de la membrana líquida, como sus propiedades dieléctricas. Por un lado, el ensanchamiento de estos poros, y por otro, la disminución del grosor de la membrana líquida por las pérdidas de disolución orgánica producidas. En el experimento llevado a cabo con disoluciones acuosas saturadas con keroseno, se han disminuido las pérdidas de disolución orgánica, pero continúa existiendo el aumento progresivo del tamaño de los poros.

El hecho de la menor caída del coeficiente de permeabilidad y sin embargo, la invariabilidad de la admitancia del sistema, nos permite concluir que, en estas condiciones, la permeabilidad de la membrana líquida está principalmente condicionada por el grosor de la capa orgánica que, aunque también disminuye progresivamente, lo hace en menor medida, debido a la presencia de keroseno saturando las fases acuosas. Asimismo, el hecho de la no variación de la admitancia, verifica que las propiedades eléctricas del sistema vienen determinadas principalmente por el área total de contacto existente entre las disoluciones orgánica y acuosas que constituyen nuestro sistema de membrana líquida soportada.

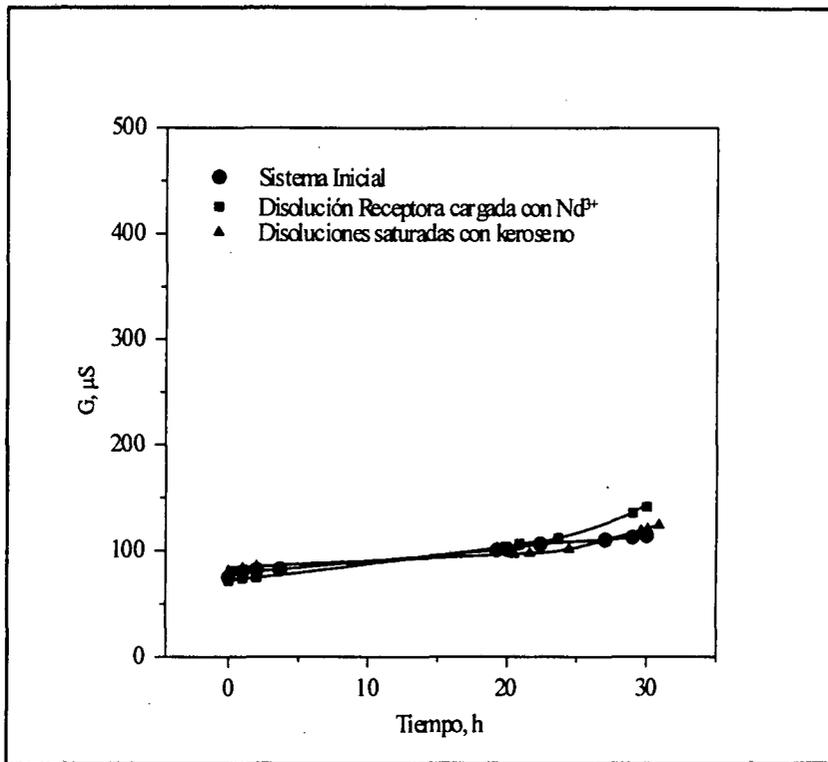


Figura V.20 Variación temporal de la conductancia de la MLS en las condiciones indicadas

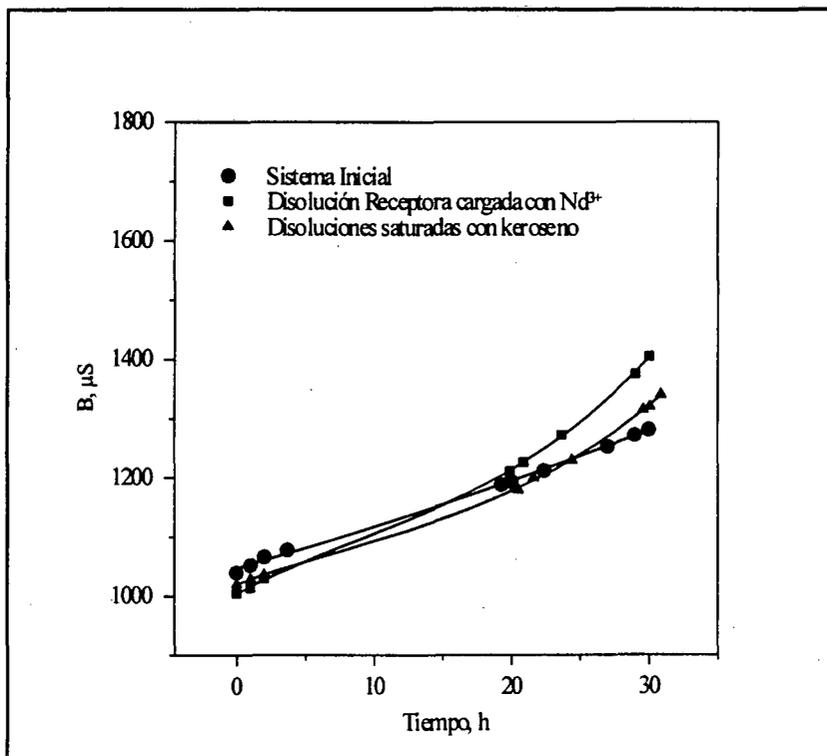


Figura V.21 Variación temporal de la susceptancia de la MLS en las condiciones indicadas

Así pues, tenemos que los dos parámetros que controlan tanto la permeabilidad como la estabilidad de las MLSs, son el tamaño de los poros y el grosor de la membrana utilizada. Por ello, hemos estudiado la utilización de dos nuevos soportes, uno de iguales características que el anterior, pero con tamaño de poro superior ($0,45 \mu\text{m}$), y otro de igual tamaño de poro que el primero ($0,2 \mu\text{m}$), pero con un grosor aproximadamente de la mitad ($65 \mu\text{m}$). Este último soporte fue de un material distinto a los anteriores, debido a la no disponibilidad de soportes del mismo material. Como ya se mencionó, mientras que los primeros fueron de polifluorodivinidileno (PVDF), cuyo monómero es $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, el último lo fue de teflón, cuyo monómero es $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

Es importante mencionar que, aunque los tres soportes comparados tienen distintas propiedades, la porosidad fue, según especificaciones de los fabricantes, idéntica para todos ellos e igual al 75%.

En las Figuras V.22 y V.23 se muestran, respectivamente, los resultados de conductancia y susceptancia obtenidos en este estudio.

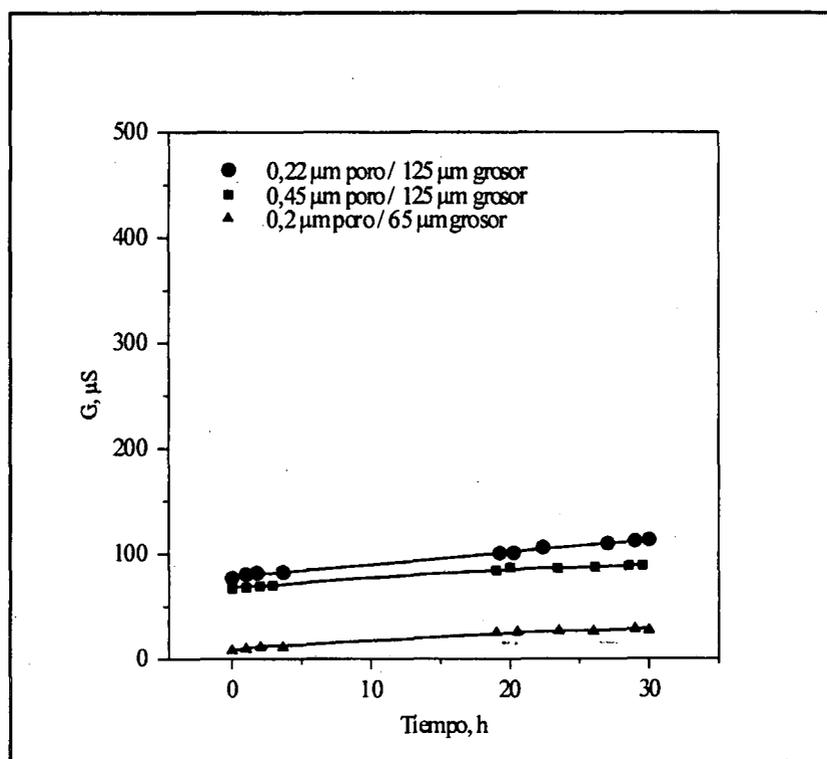


Figura V.22 Variación temporal de la conductancia del sistema de MLS formado con soportes de diferentes características

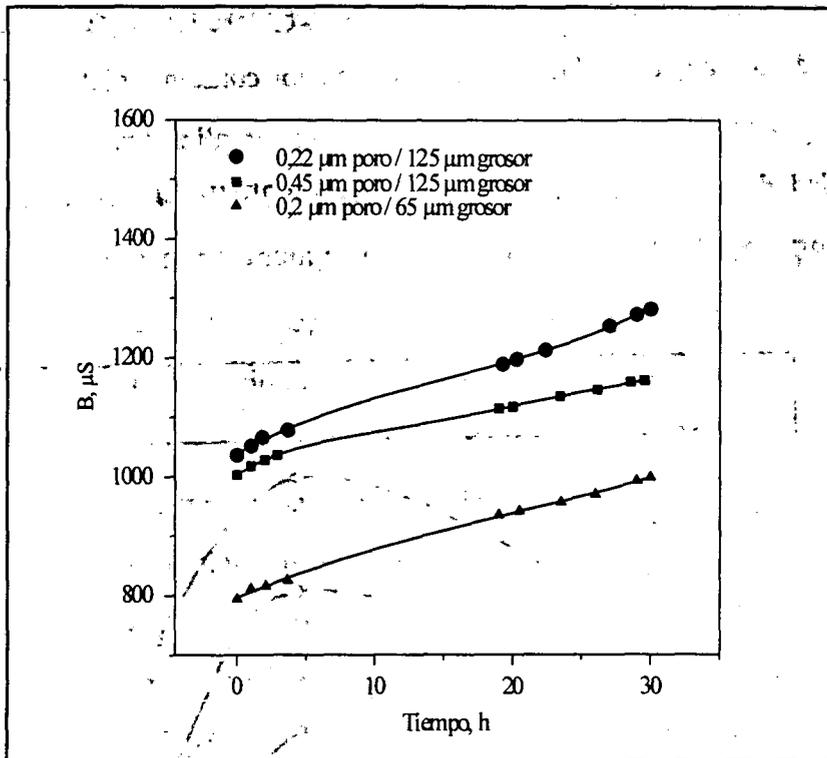


Figura V.23 Variación temporal de la susceptancia del sistema de MLS formado con soportes de diferentes características

Si tomamos como referencia el soporte de PVDF de 0,22 μm de tamaño de poro y grosor de 125 μm , los resultados tanto de G como de B, deberían ser iguales que para el segundo soporte de PVDF, pues, a pesar de que el tamaño de poro es de 0,45 μm , la porosidad, y por tanto la superficie total ocupada por los poros, es prácticamente la misma. Por otro lado, el comportamiento esperado para el soporte de menor grosor sería un aumento de admitancia respecto al soporte de referencia, al haber menor distancia entre los electrodos.

Como se observa en las figuras anteriores, los resultados no responden al comportamiento esperado, según lo anteriormente expuesto. No obstante, cabe mencionar que el razonamiento anterior se corresponde a la hipotética utilización de soportes de idéntico material. Los dos soportes fabricados por Millipore han sido, según dicha compañía, fabricados en ambos casos con idéntico material. Sin embargo, una simple observación visual de los mismos hace dudar seriamente de este punto: Mientras que el soporte de tamaño de poro de 0,22 μm es blanco, el de 0,45 μm es de color amarillento; lo cual, y en vista de los resultados, nos hace concluir que está fabricado con un material menos conductor que el primero de ellos. Por otro lado,

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en los estudios recogidos en la presente memoria, extraemos las siguientes conclusiones más significativas:

Primera. La sensibilidad de la determinación espectrofotométrica de tierras raras con naranja de xilenol puede ser notablemente incrementada mediante la utilización de agentes tensoactivos, tales como Hiamina 1622, Septonex o Bromuro de Cetilpiridinio, siendo el Bromuro de Cetilpiridinio el más idóneo para la determinación de los elementos lantánidos.

Segunda. Las condiciones óptimas para la determinación de los elementos lantánidos se obtiene bajo los parámetros siguientes: $\lambda=610$ nm, naranja de xilenol, $0,06 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, bromuro de cetilpiridinio, $0,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 4,5 y disolución tampón de acético/acetato $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Bajo estas condiciones se alcanzan valores de absortividad molar condicional comprendidos en un rango de $7,7\cdot 10^4$ - $12,7\cdot 10^4 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, mientras que los límites de detección obtenidos para los distintos elementos lantánidos se sitúan entre los $0,04 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ del Yb y los $0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ del Eu.

Tercera. El sistema espectrofotométrico estudiado puede ser utilizado en la determinación en continuo de tierras raras, utilizando la técnica de Análisis por Inyección en Flujo (FIA), bajo las siguientes condiciones óptimas: volumen de inyección: $30 \mu\text{l}$, velocidad de flujo de $1,8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y tubo capilar de reacción de 30 cm. En estas condiciones el grado de dispersión es de 3,2 y la reproducibilidad de la señal obtenida, presenta una desviación estándar relativa de

CONCLUSIONES

Primera. Este sistema permite la inyección de muestras de acidez comprendida entre pH 1 y 5, utilizando una disolución tampón de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Cuarta. Utilizando métodos de calibración multivariada pueden evitarse las interferencias que aparecen en la determinación individual de tierras raras mediante espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES). Así, el algoritmo PLS ha sido aplicado con éxito tanto en muestras sintéticas como en muestras reales de matriz compleja mejorando en este caso la determinación convencional (OLS) en un factor de diez.

Quinta. Los elementos lantánidos son transportados a través de membranas líquidas conteniendo ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como agente transportador disuelto en keroseno. Este hecho ocurre tanto en membranas líquidas de volumen como en membranas líquidas soportadas de configuración laminar.

Sexta. Los parámetros que determinan de forma más significativa la permeación de lantánidos a través de membranas líquidas soportadas (MLS) conteniendo D2EHPA como transportador son la acidez de la disolución cargada y la concentración de D2EHPA en la membrana líquida.

Séptima. El coeficiente de permeabilidad de los lantánidos a través de MLS presenta una buena reproducibilidad en el caso de utilizar sucesivas reimpregnaciones de un mismo soporte, siendo dicho coeficiente independiente del método de impregnación del soporte.

Octava. Una selección adecuada de las condiciones químicas permitirá realizar la separación individual de la totalidad de los elementos lantánidos. Dicha separación tendrá como primer paso una separación entre los elementos lantánidos ligeros y los pesados, grupos de los que, posteriormente, serán separados los distintos elementos entre sí. Este hecho determina un proceso de separación selectivo mediante la utilización de un agente transportador no selectivo.

Novena. Los estudios de los equilibrios de distribución líquido-líquido de Pr y Ho entre medio acuoso de nitrato y D2EHPA (HA) en keroseno, nos permiten caracterizar la formación de dos especies en medio orgánico responsables de la extracción de estos dos elementos (y por extensión para el resto de lantánidos) en las condiciones estudiadas. Dichas especies son: $\text{PrA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ ($\log\beta=14,740$) y $\text{PrA}_3(\text{HA})_2$ ($\log\beta=12,116$) en el caso del praseodimio, y $\text{HoA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ ($\log\beta=17,766$) y $\text{HoA}_3(\text{HA})_2$ ($\log\beta=13,777$) para el holmio.

Decima. De las dos especies formadas por los lantánidos en medio nitrato con D2EHPA, sólo la de fórmula general $\text{LnA}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})_3$ es considerada como responsable del transporte a través de las membranas líquidas soportadas estudiadas. Dicho transporte tiene lugar experimentalmente entre los valores de pH en los que existe dicha especie (1,5 y 4 aproximadamente), apareciendo un máximo de permeabilidad a pH cercano a 2,5.

Undécima. La técnica de la Espectroscopía de Impedancia (EI) ha demostrado su utilidad para realizar la caracterización, de forma no invasiva, de las membranas líquidas soportadas (MLS), así como de los procesos que en ellas tienen lugar.

El seguimiento de la admitancia del sistema de MLS por EI nos ha confirmado que los soportes poliméricos utilizados, experimentan un progresivo envejecimiento durante su utilización. Dicho envejecimiento se debe al ensanchamiento y deformación de los poros, lo que se traduce en un aumento de las pérdidas de la fase orgánica que constituye la membrana líquida, pérdidas que son causadas por los efectos de solubilidad de los componentes orgánicos en las fases acuosas, así como por los efectos mecánicos de agitación de dichas fases.

Duodécima. El envejecimiento de una MLS se traduce en dos procesos paralelos: por un lado, el aumento del tamaño de los poros, causado por la presencia de la disolución orgánica en su interior, y por otro, la disminución del grosor de la capa orgánica que actúa como membrana líquida. El primero de estos procesos afecta principalmente a las propiedades eléctricas de la membrana, mientras que el segundo modifica la permeabilidad de las especies a través de la membrana líquida soportada.



Servei de Biblioteques

Reg. 150048943

Sig. I VAD/3174