



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**“PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE MEMBRANAS LÍQUIDAS
SOPORTADAS PARA LA EXTRACCIÓN DE EUROPIO (III)”**

**Tesis para obtener el Título de
Ingeniero en Ciencias de los Materiales**

PRESENTA

VALENTIN DIEUVINS

Directora de Tesis:
DRA. LETICIA HERNANDEZ C.

PACHUCA, HGO. ENERO 2008

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio para la extracción de Eu (III) a partir de sus óxidos mediante el proceso de membranas líquidas soportadas (MLS), utilizando como extractante al D2EHPA al queroseno y xileno como diluyentes, y al ácido sulfúrico (200 gL^{-1}) como solución de despojo.

Para tal fin se realizaron pruebas preliminares de extracción de Eu (III) con diferentes valores de pH y a diferentes concentraciones de extractante. Utilizando finalmente como membrana líquida una mezcla de 50 vol.% de D2EHPA (ácido di 2-etil hexil fosfórico) y 50 vol.% de queroseno a un pH de 1. Aparte de estudiar el efecto de utilizar diferentes diluyentes también se estudió el efecto de emplear diferentes soportes como membrana sólida, tales como propileno, fluorocarbono y nylon, encontrando que se obtienen mejores porcentajes de extracción cuando se utiliza el nylon. Se hicieron pruebas para evaluar la posibilidad de reutilización de la membrana y se planteó un modelo matemático que describe el proceso de permeación en este sistema.

Para el análisis de las soluciones se empleó la técnica de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Obteniendo porcentajes de extracción de Eu (III) del 93 %.

DEDICATORIA

A JEANNOT PAUL, MI HERMANO.

Por su gran apoyo y ayuda en la realización de mis estudios profesionales.

AGRADECIMIENTOS

A mi Esposa. Por su apoyo y comprensión que me brinda día a día y por ser el amor de mi vida.

A mis Hijos. Por la felicidad que me han dado.

A Luckson. Por su apoyo y amistad durante la carrera.

A la Dra. Leticia Hernández. Agradezco profundamente la amistad y el apoyo que me brinda, por la dirección, asesoría e importantes aportaciones en la realización de esta tesis.

A la Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo. Por la beca recibida mediante el proyecto de investigación, « Aplicación de la Tecnología de membranas líquidas en la extracción y separación de metales » con clave UAEH-DIP- ICBI- AAM y M- 05.

A mis profesores de la Ingeniería en Ciencias de la Materiales. Por compartir sus conocimientos, experiencias y principalmente su confianza.

A mis compañeros de carrera. Efren, Moises, Hernán, Joel, José Luis, Ernesto, Alfonso y Pedro por compartir buenos momentos durante mi estancia universitaria.

LISTA DE FIGURAS.

Figura		Pág.
II.1	Esquema del transporte catiónico simple	21
II. 2	Esquema del transporte catiónico facilitado	22
III.1	Dispositivo experimental para la extracción de europio (III).	27
III.2	Separación de fases después de las pruebas para el estudio cinético	28
III.3	Diagrama de flujo del procedimiento experimental	29
III.4	Reactor de membranas líquidas soportadas	31
III.5	Diagrama de flujo del procedimiento experimental	32
IV.1	Porcentaje de extracción de Eu con respecto a la variación de pH	36
IV.2	Porcentaje de extracción de Eu con respecto a la variación de volumen del solvente en la membrana líquida a pH igual a 1.	37
IV.3	Transferencia de Eu(III) con MLS usando soporte Nylon en queroseno	38
IV.4	Transferencia de Eu(III) con MLS usando soporte propileno en queroseno.	39
IV.5	Transferencia de Eu(III) con MLS usando soporte fluorocarbono en queroseno.	40
IV.6	Variación del porcentaje de transferencia de masa de Eu(III) en función del tipo de diluyente de fase orgánica y del soporte utilizado en la preparación de la membrana.	41
IV.7	Variación del porcentaje de transferencia de Eu (III) en función de la impregnación de la membrana; 1, membrana impregnada y empleada inmediatamente; 2 membrana utilizada en corrida 2 días después sin reimpregnar; 3, membrana utilizada 6 días después reimpregnando; 4, membrana utilizada 8 días después reimpregnando; 5, membrana utilizada 22 días después reimpregnando; 6, membrana utilizada inmediatamente después de 5 sin reimpregnar.	43
IV.8	Diagrama esquemático de una membrana líquida soportada aplicada a la separación de iones europio.	44

LISTA DE TABLAS.

Tabla		Pag.
II.1	Tipos de materiales empleados en la fabricación de soportes	14
III.1	Reactivos empleados	26
III.2	Diseño experimental.	29
III.3	Características de las membranas sólidas.	30
III.4	Tabla de reactivos.	30

INDICE

RESUMEN.	ii
DEDICATORIA.	iii
AGRADECIMIENTOS.	iv
LISTA DE FIGURAS.	v
LISTA DE TABLAS.	vi

INTRODUCCIÓN.

1

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	4
I.1 Uso de membranas líquidas en la extracción de iones metálicos y del europio.	4

CAPITULO II. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

9

II. I. Las tierras raras y el europio.	9
II.2. Membranas.	10
II.2.1. Definición de membrana.	10
II.2.2. Clasificación de las membranas	11
II.2.3. Clasificación de membranas líquidas.	11
II.2.3.1 Membranas líquidas de emulsión (MLE).	11
II.2.3.2 Membranas de intercambio iónico (MII)	12
II.2.3.3 Membranas portadoras de sitio fijo (MSF).	13
II.2.3.4 Membranas líquidas soportadas (MLS).	13
II.2.4. Eficiencia de los sistemas de MLS.	15
II.2.4.1. Estabilidad.	15
II.2.4.2. Permeabilidad y su dependencia con otras variables.	17
II.2.4.3. Selectividad.	20
II.2.4.4 Descripción del transporte a través de la membrana.	20

CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26
III.1. Pruebas preliminares	26
III.2. Reactivos	26
III.3. Descripción del dispositivo experimental para las pruebas preliminares.	27
III.4. Desarrollo de experimentación en el reactor de membranas líquidas.	29
III.5. Reactivos utilizados en las pruebas cinéticas en el reactor de membranas líquidas.	30
III.6. Descripción del equipo experimental para las pruebas de extracción de Eu (III) con el reactor de MLS.	31
III.7. Pruebas experimentales para la extracción de Eu (III) en el reactor de MLS.	31
III.8. Técnicas de caracterización	33
III.8.1. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS):	33
CAPITULO IV. RESULTADOS Y SU DISCUSION.	35
IV.1. Determinación de las condiciones de trabajo para la recuperación del europeo.	35
IV.2. Pruebas para la determinación de los soportes sólidos.	37
IV.3. Evaluación del diluyente utilizado en la preparación de la MLS.	41
IV.4. Evaluación de la estabilidad de la MLS en la transferencia de Eu (III)	42
IV.5. Modelo de transferencia de masa de Eu (III) en una MLS.	44
CONCLUSIONES	50
INDICE DE TERMINOS	52
BIBLIOGRAFIA	55

INTRODUCCIÓN

La grave problemática a la cual se enfrentan actualmente la mayoría de los países y algunas industrias a nivel mundial es la contaminación debido a los desechos industriales y efluentes, los cuales contienen iones metálicos a muy baja concentración y para solucionarla se han desarrollado diferentes métodos de extracción y técnicas de recuperación de iones metálicos; tales como, el intercambio iónico con resinas sólidas, extracción líquido-líquido, extracción con solventes, etc.

En este sentido, una de las técnicas más prometedoras es la extracción por medio de membranas líquidas soportadas (MLS), en donde desde hace casi cuatro décadas se reportaron los primeros trabajos sobre el empleo de esta técnica, aprovechando la diferencia en las propiedades de transporte, específicamente la difusividad de cada compuesto, en la fase orgánica. Las MLS consisten en un sistema de dos soluciones acuosas, una de alimentación y la otra de despojo, separadas por una capa delgada de la fase orgánica (solvente).

La utilización de MLS presenta ventajas con respecto a la extracción líquido-líquido. Algunas de las más importantes son:

- La capacidad de abatir costos por los bajos consumos de solventes orgánicos requeridos.
- La posibilidad de emplear extractantes (solventes) altamente selectivos que, en el caso de la extracción líquido-líquido sería una limitante debido a sus altos costos y al volumen requerido relativamente grande.
- Bajo requerimiento de energía requerido por el proceso, esto se debe a que los procesos de transferencia de masa con membranas normalmente se llevan a temperatura ambiente.

El proceso de transferencia de masa de las especies de interés se lleva en una sola etapa [1].

Sin embargo, debe tenerse especial cuidado en la selección de los constituyentes con los que se prepare la membrana líquida soportada, así como la preparación de la misma. La adecuada selección de los constituyentes de la MLS permitirá que ésta sea estable, selectiva y eficiente en la transferencia de masa del ión metálico a extraer.

Es importante recordar que todos los aspectos involucrados en una transferencia de masa por medio de MLS (fase de alimentación, fase de despojo, membrana líquida soportada, ión metálico a separar) están íntimamente ligados entre sí, por lo que, la variación en cualquiera de sus parámetros tendrá repercusión en el proceso global de transferencia.

Por otra parte, Los vertiginosos cambios originados en los últimos cuarenta a cincuenta años, trajeron consigo innumerables descubrimientos y avances, como por ejemplo: la TV a color, los equipos electrónicos, el avance de la informática, las alternativas de fuente de energía, los catalizadores en la industria química, imanes superpotentes, progresos en la industria automotriz, elementos superconductores, industria metalúrgica, etc; y en todos estos campos aparecen como muy propicios la utilización de los elementos de las tierras raras, pues su estructura y sus propiedades los hacen imprescindibles, como es el caso del Europio para la fosforescencia rojiza en los aparatos de TV color, o el Neodimio y/o Samario para los imanes superconductores, etc [2].

Las tierras raras poseen como característica fundamental la presencia de orbitales 4f parcialmente ocupados, lo que les confiere unas propiedades excepcionales; además que tienen pesos atómicos ligeramente diferentes [3]. La mayoría de los lantánidos son trivalentes. Sólo el cerio forma compuestos con valencia 4⁺. La mayoría de los compuestos de los lantánidos son fuertemente paramagnéticos.

Las similitudes que tienen estas tierras raras en sus propiedades han dificultado los procesos para su separación, que no se han llevado a cabo hasta mediados del siglo XX [3]. Estas tierras raras presentan uno de los problemas de separación más complicados que se

pueden encontrar en la metalurgia extractiva y son contados los estudios de extracción de Eu (III) mediante esta técnica.

Razón por la cual el objetivo general de este trabajo es el de estudiar la extracción de Europio (III) mediante el proceso de membranas líquidas soportadas con la finalidad de proponer la membrana sólida y líquida más eficiente en la recuperación de dicho metal, determinando la cinética de su extracción así como el mecanismo de difusión del Eu (III) a través de la membrana líquida soportada más adecuada.

El trabajo se desarrolla presentando en el capítulo I algunos estudios previos en donde se propone la utilización de esta técnica, en el capítulo II, se describen las consideraciones teóricas más importantes, en el capítulo III, se da a conocer el equipo, reactivos y técnicas de análisis empleadas, en el capítulo IV se discuten los resultados obtenidos para finalmente presentar las conclusiones pertinentes.

CAPITULO I. ANTECEDENTES.

En este capítulo se describirán las investigaciones más importantes realizadas sobre las membranas líquidas soportadas, así como las efectuadas sobre los elementos de las tierras raras, especialmente del europio.

I.1. USO DE MEMBRANAS LÍQUIDAS EN LA EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS Y DEL EUROPIO.

En los últimos años, se ha venido trabajando intensamente en la aplicación de las denominadas "*membranas líquidas*" para la recuperación y/o separación de iones metálicos provenientes de soluciones acuosas, siendo posible indicar en estos momentos que se trata de una tecnología que será absolutamente competitiva con otros procesos convencionales de recuperación, tales como intercambio iónico con resinas sólidas (IX) y extracción líquido-líquido o extracción con solventes (SX) en reactores del tipo mezclador-decantador, los cuales se usan ampliamente en los procesos minero metalúrgicos del país [1, 2].

El concepto de membrana líquida fue introducido por Li y colaboradores en 1971 para la separación de componentes orgánicos de sus mezclas. Su aplicación a la recuperación de metales fue primero descrita por Cussler y su grupo hacia fines de la década siguiente [3].

En los últimos años se ha alcanzado un avance sustancial en la recuperación de metales mediante este tipo de extractores de membrana líquida de soporte sólido, en particular en lo concerniente al estudio del transporte selectivo de diferentes especies iónicas a través de la pared de la membrana, generalmente en estudios que consideran la extracción de ciertos metales a partir de soluciones sintéticas preparadas en laboratorio [4].

En la actualidad se ha podido avanzar en proponer mecanismos para clarificar el proceso de transporte del metal a través de la membrana, incluyendo un modelo de reacción interfacial heterogénea que considera la adsorción interfacial de la molécula extractante en la interfase entre las fases participantes [5, 6]. En otros estudios se han explicado los resultados experimentales de la extracción de cobre mediante un modelo difusional que predice que la reacción química de extracción ocurriría en la interfase membrana líquida/solución acuosa

de alimentación [7, 8]. Claramente se puede concluir por el momento, que la correcta elección del extractante y el medio acuoso, junto a parámetros de estabilidad de la membrana, constituyen los factores claves en la consecución de un sistema efectivo para la recuperación de metales [9].

Josef D. Carlos M. y sus colaboradores en el año 2000 [10], estudiaron el transporte selectivo de los lantánidos mediante membranas líquidas soportadas conteniendo un extractante no-selectivo, usando el ácido di-2-etilhexil fosforico como portador. Durante este estudio usaron como extractante a ácidos fosfóricos, sobre todo el ácido di-2-etilhexil fosforico (D2EHPA) y al bromuro monohidratado de cetilpiridina y como receptor el nitrato de Europio y óxido de Terbio, Holmio, Tulio y Lutecio . La solución de alimentación con un pH entre 1.2 a 4.2, la solución de despojo 0.1 mol^{-1} fue ácido nítrico. El soporte sólido tiene una porosidad del 75% de efectividad, el tamaño de los poros fue de $0.22 \mu\text{m}$, el área de la superficie de la membrana en contacto con la solución fue de 9.43 cm^2 .

En otro estudio de transporte de lantánidos mediante MLS con D2EHPA colocado entre una solución de HCl de diferente acidez se mostró que la velocidad de transporte alcanza un máximo dependiendo del soporte y de la concentración del ácido. El decrecimiento de la velocidad de transporte de los lantánidos a una alta concentración del soporte se explicó en términos de una disminución del coeficiente de difusión mientras que a una baja acidez de la solución de alimentación se interpretó como el resultado de la efectividad de la reducción del área de la membrana debido a la depositación de un material gelatinoso formado en la solución de alimentación. Los valores experimentales fueron expresados en términos de coeficiente de permeabilidad (P), determinada por la relación lineal de Danesi. El estudio ha revelado que se han podido separar varios lantánidos exitosamente con diferentes tipos de membranas líquidas soportadas.

José Antonio R.A y colaboradores [11] han investigado y estudiado la recuperación de Cd(II) de soluciones acuosas por medio de membranas líquidas soportadas usando diferentes soportes como el difluoruro de polivinilideno hidrófobo (PVDF), el politetrafluoruro de etileno (PTFE), el acetato/nitrato de celulosa(MF-Millipore). En este caso el mayor porcentaje de transferencia de masa (92,86%), se obtuvo con una MLS con cyanex 302 diluido en queroseno y soportada sobre PVDF hidrófobo. Se señaló que la velocidad de transferencia de Cd (II) es muy rápida en los primeros 40 minutos de iniciar el experimento, lográndose una transferencia cercana al 50% después de este tiempo. Esto puede indicar que, conforme progresa la transferencia de masa de Cd (II), la resistencia a la transferencia debido a procesos de difusión va cobrando importancia con respecto a la resistencia global a la transferencia de Cd (II).

La importancia de las membranas líquidas soportadas en la permeación del cadmio impregnado con el CYANEX 923 fue estudiada por F.J. Alguacil, Navarro [12], en este estudio se pudo destacar la eficiencia de la tecnología de las membranas líquidas soportadas por su potencial capacidad en el campo de la separación, su bajo costo, el bajo consumo de energía, la transferencia de masa en una sola etapa, etc. Esta investigación dio resultados de la transferencia del cadmio en una solución de HCl/H₃PO₄ con una MLS fácil de manejar por su geometría regular para este estudio, se utilizó el CYANEX 923 como portador, se comprobó que la velocidad de agitación de las fases de alimentación y de despojo tiene que ser constante (1500 min⁻¹) en las dos fases, para evitar variaciones. Se observó influencia de las características del soporte en la permeabilidad y que esta incrementa al incrementar la concentración del extractante en la membrana.

El uso de la membrana líquida que contiene un portador ha sido propuesto como una alternativa a la tecnología de extracción líquida-líquida para la separación selectiva de la concentración de cobre y de otros metales de una solución acuosa diluida por F.J. Alguacil, M. alonso, A.M. Sastre [13].

El transporte de cobre (II) de una solución de sulfatos mediante una membrana líquida soportada impregnado con MOC-55 TD disuelto en iberfluid, soporte como el difluoruro de polivinilideno hidrófobo (PVDF), fue estudiado. El área de la geometría de la membrana era de 11.33 cm^2 y el volumen de la solución de la fuente y del receptor fueron de 200 ml, la experimentación se hizo a una temperatura de 20° C y con una velocidad de agitación de 1600 en las dos fases. Durante la experimentación, los parámetros como la influencia de la velocidad de agitación, el efecto del pH entre otras, solo afecta el pH puesto que al incrementar el pH a 2,5 se incrementa el coeficiente de permeabilidad del cobre. Como conclusión se ha comprobado que disolviendo el MOC-5 TD en iberfluid como portador es excelente para facilitar el transporte del cobre usando una membrana líquida soportada.

F.J. Alguacil, A.G. Coedo y colaboradores han investigado la permeación ascendente del cromo (VI) usando Cyanex 921 como (ionophore) en una membrana líquida inmovilizada. Según este estudio muchas técnicas han sido desarrolladas para quitar o recuperar cromo (VI) de procesos industriales. Entre ellas la tecnología de las membranas líquidas soportadas pudiera ser competitiva cuando el metal se encuentra a muy baja concentración en una solución acuosa [14]

Lijuan Wang, Rohanni Paimin y colaboradores estudiaron la extracción del cadmio (II) y cobre (II) de una solución de ácido clorhídrico usando una membrana de Aliquat 336/PVC [15].

Trabajos recientes han demostrado que la membrana líquida soportada consta de especies portadores. El Aliquat 336, inmovilizado en una matriz polimérica, poli (vinilcloruro) (pvc) puede ser usado exitosamente en la extracción del oro (III) de una solución de ácido clorhídrico. Ha sido demostrado también que el porcentaje de pérdida de los componentes de la fase de la membrana líquida polimérica es pequeña comparada al MLS convencional y que la membrana muestra una potencia mecánica suficiente para facilitararlo a ser soportada de si- mismo.

La membrana usada en este estudio fue preparada disolviendo una mezcla conocida de Aliquat 336 y pvc en 5-10 ml de tetrahidrofurino (THF). El estudio de transporte demostró que ambos, el cadmio (II) y el cobre (II) pueden ser transportados de la solución de alimentación hacia la fase de despojo separado por la membrana de Aliquat 336/PVC bajo la concentración del ácido clorhídrico; sin embargo, el transporte del cobre (II) fue muy lento.

En 1993 Nigniki y Bautista investigaron la separación y concentración del Eu (III) usando una membrana líquida soportada impregnada con ácido di - 2 - etilhexil fosfórico (D2EHPA) diluido con xileno como una barrera móvil para permitir la permeabilidad del mecanismo. Se determinó el efecto de la concentración de europio en la solución acuosa y la concentración de D2EHPA en las membranas. En este trabajo se utilizó una celda de dos compartimientos permeables con una membrana sólida de 127 micras de espesor, una porosidad de 65 % y con tamaño de poro de 5 a 10 micrometros. La membrana sólida de soporte se sumergió en la solución por cerca de 16 horas. El volumen de cada celda fue de 400 cm³ y el área de la membrana fue de 31.7 cm².

El Europio fue transportado y concentrado de una solución de pH alto a una solución de pH bajo, a través de la membrana líquida. El índice de la impregnación del europio puede ser descrita por el proceso de la difusión del complejo formado entre el ion Eu (III) y el D2EHPA en la interfaz de la membrana. El factor de concentración de este ion fue mayor de veinte y se puede aumentar al usar un área de membrana líquida más grande tal como en las membranas fibras huecas.

CAPITULO II. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

En este capítulo se darán a conocer las definiciones de los diferentes conceptos o términos a los cuales se hace referencia en este trabajo de tesis.

II.I. LAS TIERRAS RARAS Y EL EUROPIO.

Las tierras raras son un grupo de elementos químicos del sistema periódico denominado lantánidos. Este grupo incluye los elementos con números atómicos del 58 al 71 que nombrados por orden son cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio, aunque con frecuencia, el lantano también se incluye en este grupo. Clasificación recomendada por la IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) [16].

Las tierras raras son metales blandos de color gris, con un brillo intenso y buenos conductores de la electricidad. Se encuentran en minerales que son más abundantes que los de otros materiales, por ejemplo los del grupo platino. La fuente principal de las tierras raras es el mineral de monacita ((Ce,La,Nd,Th)PO₄). Otros minerales menos frecuentes que contienen pequeñas cantidades de tierras raras son: la cerita (Ce₉Fe(SiO₄)₆(SiO₃)(OH)₃), la gadolinita (Ce,La,Nd,Y)₂FeBe₂Si₂O₁₀). Todos estos elementos se han encontrado en la naturaleza, excepto el prometio, que es radioactivo y no subsiste como elemento natural por su corta vida media, pero se le conoce, pues es sintetizado en los reactores nucleares.

Las Tierras raras fueron descubiertas por la Dra. D. Gay, geóloga de la Universidad Nacional de Córdoba y por el geólogo R. Lira de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Córdoba, en el año de 1984. Se descubrieron mientras se realizaba una [revisión terrestre](#) de anomalías que habían sido percibidas a través de estudios aéreos. No son ni tierras, ni raras así por la apariencia terrosa de sus óxidos, pues se pensaba que estos eran los elementos metálicos mismos. Tierra es un viejo término de la química que significa óxido, o un compuesto con oxígeno; las tierras raras, que son en verdad metales, fueron vistas por primera vez en esta forma. La palabra rara viene del hecho de que los lantánidos fueron

originalmente descubiertos en minerales raros, pero los elementos en si mismos no son especialmente escasos; algunos son bastante comunes [16].

El europio es un elemento metálico plateado, blando, y uno de los menos abundantes del grupo de los lantánidos del sistema periódico; su número atómico es 63.

Fue descubierto espectroscópicamente por el químico francés Eugène Demarçay en 1896. Ocupa el lugar 50 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre; está en la monacita ((Ce,La,Nd,Th)PO₄), la bastnasita ((Ce,La)CO₃F) y otros lantánidos, así como en los productos de fisión del uranio, torio y plutonio. Tiene un punto de fusión de 822 °C, un punto de ebullición de unos 1527 °C y una densidad relativa de 5.26.

Este elemento se usa como activador del fósforo. La pantalla de un tubo de televisión en color se trata con europio que, bombardeado con electrones, produce el color rojo. Debido a que absorbe fácilmente los neutrones, se utiliza para controlar la fisión nuclear en los reactores [17].

II.2. MEMBRANAS

En este apartado se definirá que es una membrana y cual es su clasificación.

II.2.1. Definición de membrana.

Una membrana es una barrera selectiva que separa dos fases y esta puede ser permeable a diversas especies. Dependiendo de las características de la membrana y de los componentes de las fases, es posible llevar a cabo una separación si las concentraciones de los componentes a través de la membrana son distintas entre si.

II.2.2. Clasificación de las membranas

A continuación se describirán los diferentes tipos de membranas:

- Por su naturaleza
- Por su estructura
- Por su mecanismo de acción de membrana
- Por su aplicación

Por su naturaleza se clasifica en membranas:

- Sólidas
- Líquidas
- gaseosas

II.2.3. Clasificación de membranas líquidas.

Las membranas líquidas de acuerdo a su naturaleza y estado de agregación, pueden clasificarse, como:

II.2.3.1. Membranas líquidas de emulsión (MLE). En este tipo de membranas líquidas, la fase líquida bulk, sirve como la membrana que separa la fase de origen de la fase de recepción. Esta forma de membrana incluye los sistemas líquido-líquido y gas-líquido, para una MLE (o doble emulsión), dos fases inmiscibles son mezcladas con un surfactante para producir una emulsión, esta emulsión se dispersa en una fase continua.

El soluto se mueve a partir de la fase continua (usualmente acuosa) a la membrana líquida (comúnmente una fase de hidrocarburo) en el seno de la fase de recepción (acuosa). Una vez que el soluto entra a la fase de recepción este debe ser mantenido evitando una redifusión a la fase continua; esto se realiza con una reacción en la fase de recepción produciendo especies insolubles en la membrana líquida.

La fase portadora orgánica forma la pared de emulsión en forma de gota separando el acuoso alimentado de la solución acuosa producida. Los iones metálicos son concentrados en el interior de esta gota, cuando el metal ha sido extraído las gotas de emulsión son separadas de la solución alimentada y la emulsión se rompe, liberando una solución producto concentrado y una fase portadora orgánica.

La fase portadora es decantada de la solución producto y recicladas para producir gota fresca, el principal problema técnico es la estabilidad de la membrana líquida; idealmente las membranas de emulsión deben ser completamente estables durante la etapa de extracción, para prevenir el mezclado de las dos partes acuosas, pero debe ser completamente frágil y fácilmente separable en la etapa de despojo.

Las mejores ventajas del proceso de la MLE, son la creación de grandes relaciones de área superficial a volumen (de 1000 a 3000 m^2/m^3) que dan origen a una rápida transferencia de masa.

Las mayores dificultades están asociadas con la estabilidad de la emulsión, el proceso de desenmulficación necesario para recuperar la fase interna (fase de recepción) puede eventualmente causar ruptura.

II.2.3.2 Membranas de intercambio iónico (MII). Es el uso de membranas de intercambio iónico, como soportes para inmovilizar la membrana líquida; es una propuesta que tiene la capacidad de eliminar las desventajas de usar un soporte microporoso.

Estas membranas son películas no porosas, que se “hinchán” en solventes (agua o líquidos polares).

Una especie portadora, iónica o aniónica es intercambiada dentro de la membrana. El portador es por lo tanto retenido por fuerzas electrostáticas y es confinado a la membrana a menos que sea remplazado con otro ion de carga semejante, la configuración de una MII

ha sido probada únicamente a nivel laboratorio y no ha sido explotada a nivel industrial y los estudios han sido encaminados a las separaciones del gas.

La principal desventaja de esta tecnología, es la relativa baja productividad permeable debido al alto espesor de la película y a la mayor restricción longitudinal de los caminos de difusión directa a través de la película dilatada.

II.2.3.3 Membranas portadoras de sitio fijo (MSF). En la configuración de las MSF, el portador esta enlazado covalentemente a la fase de la membrana, así la reacción química reversible entre el soluto y el portador ocurre a través de la membrana. En este tipo de facilitación, el soluto “brinca” entre los sitios del portador.

En estos sistemas, la principal desventaja tiende a ser la desactivación irreversible del sitio reactivo y la baja permeabilidad.

Recientemente se han obtenido mejoras en la permeabilidad mediante el empleo de una capa superficial altamente selectiva sobre una película de soporte altamente permeable.

II.2.3.4 Membranas líquidas soportadas (MLS). Son capas delgadas de soluciones orgánicas inmovilizadas en soportes inertes microporosos para remover metales selectivamente a partir de una mezcla de ellos.

En esta configuración la velocidad de difusión del complejo portador-soluto a través del espesor del soporte microscópico afecta grandemente el grado de facilitación.

El soporte de la membrana líquida se elige en función de distintos parámetros, incluyendo a la química de superficie del soporte, tamaño de poro, porosidad y espesor. El material de soporte necesita ser químicamente compatible con todas las fases que puedan estar presentes en la aplicación. Estas incluyen alimentación, el solvente, el portador y las fases de recepción.

La membrana se soporta por lo general en un polímero, donde el tamaño del poro de la barrera puede estar de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry):

Macroporo(>50nm)

Mesoporo (2-50nm)

Microporo(<2nm)

Dicha medida varía en función de las características deseadas. Otros factores a tomar en cuenta son: hidrofiliidad o hidrofobicidad del soporte, grosor, resistencia a los medios de extracción, estabilidad mecánica, etc.

Algunos de los materiales mas empleados para la fabricación de soportes, se enlista en la tabla II.1.

Tabla II.1. Tipos de materiales empleados en la fabricación de soportes.

SOPORTES ORGANICOS		SOPORTES INORGÁNICOS
HIDROFOBICOS	HIDROFILICOS	
POLISULFONA	CELULOSA(CE)	VIDRIO
POLI(ETERSULFONA)	DIACETATO DE CELULOSA (DAC)	ALUMINA
POLIETILENO (PE)	TRIACETATO DE CELULOSA (TAC)	
POLIPROPILENO (PPr)	POLIAMIDAS (PA)	SILICA
POLI(TETRAFLUOETILINO) (PTFE)		NITRUROS O CARBUROS DE ALUMINIO, TITANIO O ZIRCONIO.
POLI(CLORURO DE VINILO) (PVC)	POLI(ACRILONITRILO)	

Es también deseable que el material de soporte pueda ser humectado por la membrana líquida (solventes y portador) de forma que todos sus poros se llenen completamente. Esto es, un ángulo de contacto cercano a cero entre la membrana líquida y el material del soporte es óptimo; así, usando solventes cuya tensión superficial sea menor a la tensión superficial crítica del material de soporte pueda dar una buena humectación.

Por otro lado, el uso de pequeños poros disminuye la presión de vapor efectiva del líquido contenido. Esto da como resultado, el que la MLS pueda manejarse con mucha humectación y pueden ser fácilmente rehumedecidas.

La combinación de la porosidad, tortuosidad de poro (discontinuidades) y espesor del soporte son críticos para definir el flujo o productividad de la membrana. La tortuosidad del poro definirá la longitud de poro efectivo y el espesor del soporte de la membrana.

Una alta tortuosidad, por lo tanto incrementa el espesor efectivo de la membrana y baja literalmente la velocidad del transporte del soluto. El espesor del soporte debe ser tan bajo como sea posible para tener el mínimo esfuerzo mecánico requerido.

La porosidad del soporte debe ser alta por dos razones:

- 1) Maximizar el área superficial disponible para transporte de masa por unidad de área nominal.
- 2) Maximizar la cantidad de portador para el transporte facilitado.

Otra aplicación de las MLS es en el uso de altas temperaturas empleando soportes inorgánicos para inmovilizar sales fundidas.

II.2.4. Eficiencia de los sistemas de MLS.

II.2.4.1. Estabilidad.

Las MLS son naturalmente inestables desde un punto de vista fisicoquímico. Esto acarrea problemas que se reflejan en la disminución de la permeabilidad de la membrana y pueden hacer que se pierda la selectividad de la misma. La inestabilidad de las MLS se ha explicado a través de diferentes mecanismos [19, 20] y ha sido relacionada con un gran número de variables, siendo las más importantes de entre éstas: el espesor del soporte, el diámetro de sus poros, la viscosidad del disolvente y su miscibilidad con agua, el valor de la constante de reparto del acarreador, el régimen convectivo del sistema, la tensión interfacial y los gradientes de presión osmótica.

Al comparar diferentes soportes, se ha notado que aquellos con poros más pequeños y mayores espesores disminuyen la pérdida de la fase orgánica [21], lo cual se atribuye a la mayor cantidad de solución orgánica contenida en el soporte. Por otra parte, se ha probado que la viscosidad de la ML influye de manera importante en el tiempo de vida y en la permeabilidad de la membrana. La mayor viscosidad, ν , de una ML disminuye su permeabilidad, aunque incrementa su estabilidad. Se ha visto que el coeficiente de permeabilidad, P , se reduce como $P \propto \nu^{-0.84}$, y que la vida útil de la membrana, L , aumenta según $L \propto \nu^{0.64}$ [22]. Asimismo, mientras mayor sea la solubilidad del disolvente usado en agua, mayor será la inestabilidad de la membrana. En este sentido, también es claro para que una MLS sea estable, el portador que contiene debe mantenerse en ella, por lo que el valor de su constante de reparto entre la fase de la membrana y las fases acuosas debe ser grande [23].

En cuanto a los efectos de la velocidad de las fases acuosas sobre la estabilidad de las MLS, se ha comprobado que existe un aumento en la tasa de pérdida de la membrana cuando se incrementa la velocidad de agitación de las fases acuosas [19, 24]. Para aumentar el tiempo de vida de una MLS, conviene usar fases orgánicas que den lugar a altos valores de tensión interfacial entre la membrana y las fases acuosas [25]. Por último, existen divergencias entre diferentes grupos de investigación respecto a la influencia de los gradientes de presión osmótica a través de la MLS sobre la estabilidad de la misma. Danesi y otros investigadores [26, 27] argumentaron a favor de la posibilidad de que altos gradientes de presión osmótica faciliten el desgaste de la membrana, mientras que Neplembroek y su grupo descartan esto, frente a una mayor influencia de la naturaleza del disolvente y del portador y de la velocidad de agitación o de flujo de las fases acuosas sobre la estabilidad de los sistemas de MLS [28, 29].

Las razones descritas anteriormente hacen que la durabilidad de las MLS diste aún de ser la ideal para fines prácticos [30, 31], y aunque es ya suficientemente buena como para pensar en las MLS como una tecnología atractiva para el desarrollo de aplicaciones a nivel laboratorio e industrial, aun hacen falta estudios que ayuden a resolver los problemas de estabilidad de estos sistemas.

Entre las opciones posibles para mejorar la estabilidad de los sistemas de MLS se han mencionado el uso de disolventes menos volátiles y más inmiscibles con agua, la síntesis y el empleo de acarreadores más hidrofóbicos, el uso de gradientes de presión a través de la membrana para contener la salida de la fase orgánica del soporte poroso, la modificación de la superficie de la MLS (gelificación), y alguna forma de unión química entre el acarreador y otro elemento de la membrana [18].

De entre todas estas propuestas una de las que más atención ha recibido es la preparación de membranas poliméricas de inclusión (MPI), que son MLS preparadas por un método de inversión de fase [32], precipitando un polímero por evaporación de una solución orgánica del mismo que contiene al acarreador y un plastificante que funciona al mismo tiempo como el disolvente de la MLS. La plastificación disminuye la temperatura de transición vítrea del sistema polimérica, T_g , y aumenta la movilidad de las cadenas de polímero, haciéndolo más suave a temperaturas más bajas [33].

Las MPI se han usado para separar cationes metálicos desde los años 60 [34-36], y fueron desarrolladas para la separación específica de iones mediante diálisis y para la desalinización osmótica de agua, empleando poli(cloruro de vinilo), PVC, como soporte [36]. Si bien las permeabilidades iónicas de estas membranas son bajas, los resultados de estos primeros ensayos fueron prometedores, y se obtuvieron membranas con tiempos de vida de hasta un mes. Actualmente se usan MPI de PVC para el desarrollo de electrodos selectivos de iones metálicos, aunque la selectividad y sensibilidad de estas membranas hacia metales pesados debe mejorarse para alcanzar aplicaciones prácticas [37].

II.2.4.2. Permeabilidad y su dependencia de otras variables.

Entre las ventajas del uso de las ML en separaciones de iones metálicos, las más atractivas son sus altos coeficientes de permeabilidad (que se llamará permeabilidad en lo sucesivo), y su capacidad para transportar a los solutos incluso en contra de su gradiente de concentración.

Estas propiedades son muy importantes para evaluar el desempeño y la eficiencia de una membrana líquida. La permeabilidad (P) es una medida de soluto que se transporta a través de la membrana por unidad de área (A), por unidad de tiempo (t), y esta relacionada con el flujo, J, y con la concentración de soluto, C, como

$$PC = J = -\left(\frac{V}{\theta A}\right) \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Donde θ es la porosidad de la membrana y V es el volumen de la fase de la que proviene el soluto. Es claro que la permeabilidad depende, además, del valor del coeficiente de difusión efectivo del soluto, D, pues según la primera ley de fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

Donde x es distancia. D, por su parte, se hace más pequeño a medida que las fases se vuelven mas viscosas, de acuerdo con la ecuación de Stokes- Einstein, que escrita para el caso de medios porosos como las membranas es:

$$D^* = \frac{kT\theta}{6\pi\upsilon\alpha\tau} \quad (3)$$

Donde D^* es el coeficiente de difusión aparente del soluto (relacionado con D como $D^* = (\theta/\tau)D$ [38], κ es la constante de Boltzmann, T, es la temperatura absoluta, υ es la viscosidad del medio, α es el radio efectivo del soluto en cuestión y θ y τ son la porosidad y la tortuosidad de la membrana, respectivamente. De esta última relación se hace evidente que la permeabilidad depende también de la temperatura, ya que el valor del coeficiente de difusión crece a medida que se incrementa esta variable. Sin embargo, también ocurre que a mayor temperatura, la pérdida de la fase de membrana es mayor, por un incremento en los efectos de volatilización o de solubilidad de la misma en las fases con las que está en contacto.

La permeabilidad también depende del valor del coeficiente de distribución del complejo metal-acarreador entre las fases de membrana y acuosas, por lo que es común y conveniente realizar experimentos de extracción líquido-líquido a fin de optimizar y establecer condiciones experimentales iniciales para llevar a cabo separaciones usando MLS. Asimismo, los resultados de extracción líquido-líquido pueden ayudar a describir los procesos fisicoquímicos que se producen en los sistemas de MLS [39].

Otro factor que afecta la permeabilidad de las MLS es el tipo de soporte utilizado para contener a la membrana. Los materiales de soportes pueden ser hidrofóbicos, hidrofílicos o mixtos (hidrofóbicos-hidrofílicos), y se ha visto que cuando los coeficientes de distribución son $D_{M,a} > 1$ y $D_{M,r} \ll 1$ en las fases de alimentación y de recuperación, respectivamente, es mejor usar un soporte hidrofóbico que disminuye la resistencia a la transferencia de masa en el sistema [40].

En algunas ocasiones se ha observado la formación de precipitados en las interfases membrana / alimentación. Esto puede bloquear los poros del soporte, produciendo una disminución de la permeabilidad de la membrana [29, 41].

El tipo de transporte en separaciones de cationes metálicos con MLS es facilitado y activo, e involucra por lo tanto el flujo acoplado de varias especies en el sistema. Este puede requerir el transporte de uno o más iones junto con el complejo metal-acarreador (cotransporte, simporte) para lograr la formación de una especie neutra, que pueda atravesar la membrana orgánica; o bien, es posible que se necesite el transporte de una especie iónica en el sentido inverso al de complejo metal-acarreador (contransporte, antiporte) para conseguir el transporte, el primer caso corresponde al de MLS con compuestos neutros o solvatantes como acarreadores, mientras que el segundo es típico de acarreadores ácidos y quelatantes. Existen en la literatura numerosos ejemplos del uso de estos acarreadores, ampliamente utilizados por su bajo costo, en sistemas de MLS [18]. Como acarreadores neutros se han usado compuestos organofosforados (TBP, óxido de trioctilfosfina TOPO), aminas terciarias de cadena larga (tri-n-octilamina, TOA), tioureas, éteres corona y coronandos, entre otros. Entre los acarreadores ácidos o quelatantes están varios ácidos fosfóricos (ácidos di-n-octilfosfórico, diisodecilfosfórico, bis(2-etilhexil)fosfórico, etc.) y fosfinicos, hidroxioximas, hidroxiquinoleínas y otros.

Finalmente, existen tratamientos que emplean métodos de termodinámica irreversible para analizar la influencia que tiene el acoplamiento de flujos y fuerzas sobre el transporte de masa a través de MLS [42]. Sin embargo, normalmente los sistemas de MLS funcionan con fases acuosas diluidas, que no justifican el uso de un marco teórico tan complicado como el de la termodinámica irreversible.

II.2.4.3. Selectividad.

Los sistemas de MLS son selectivos por naturaleza. Sin embargo, en muchos casos, su selectividad inherente no es suficientemente buena como para realizar separaciones selectivas. En ocasiones es necesario buscar y encontrar condiciones de operaciones determinadas que permiten obtener sistemas más selectivos, por ejemplo: valores apropiados de pH, concentración de modificadores (enmascarantes, electrolitos, amortiguadores) y acarreador y el área de la membrana [43, 44]. Esto puede conseguirse a través de la comparación de resultados de estudios preliminares de extracción líquido-líquido y de transporte con membranas [45].

Por otra parte, diseñando acarreadores de cationes metálicos altamente específicos es posible lograr separaciones convenientes en sistemas de MLS [46, 47]. Hay numerosos trabajos en la literatura sobre el desarrollo de acarreadores “cortados a la medida”, sobre todo para metales alcalinos y alcalinotérreos [48].

II.2.4.4 Descripción del transporte a través de la membrana

El transporte a través de las membranas líquidas soportadas puede ser debido a una difusión simple o facilitada; para el segundo caso se requiere de un acarreador, un reactivo que favorece el paso de los iones metálicos de la fase de alimentación a la membrana y a la fase de recuperación. Además el transporte puede ser pasivo o activo, dependiendo si se da debido al potencial químico de la especie transportada o a una fuerza conductora externa como un gradiente de concentración, presión o potencial eléctrico.

En el transporte simple, una carga neutral mueve al acarreador y co-transporta la especie deseada (anión o catión) a través de la membrana. El transporte simple se puede describir en cuatro pasos:

1. En la fase I, el invitado forma un complejo con el acarreador.
2. El complejo difunde a través de la membrana.
3. El complejo se deshace en la fase II.
4. El acarreador difunde de regreso.

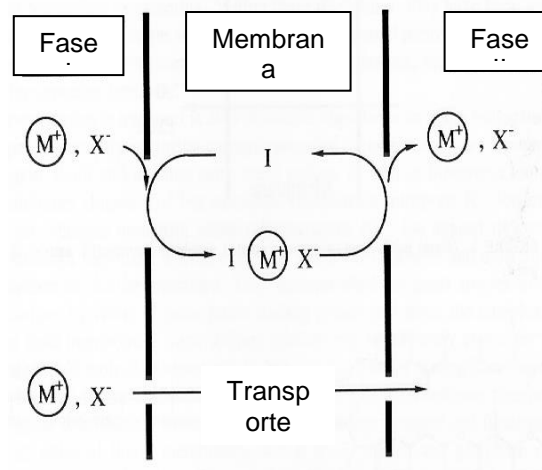


Figura II.1.- Esquema del transporte catiónico simple

Para el caso del transporte facilitado se utiliza un acarreador aniónico para transporte catiónico y viceversa; también se puede describir en cuatro pasos:

1. En la fase I el acarreador trata de formar un complejo *neutral* con el invitado.
2. El ion difunde a través de la membrana.
3. El intercambio con el catión o anión se da en la fase II.
4. El complejo a acarreador difunde de regreso por la membrana.

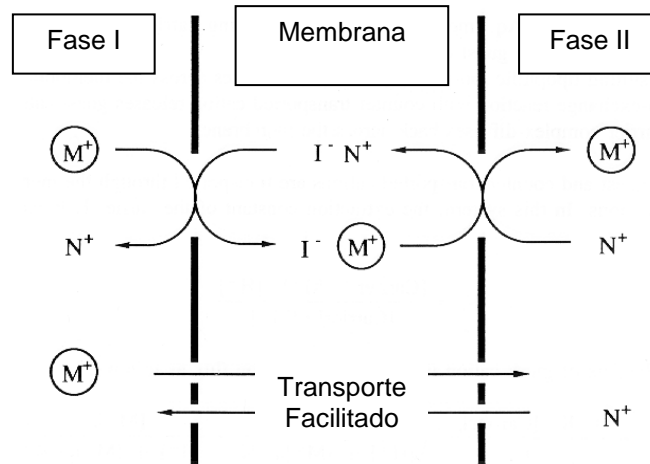


Figura 11. 4. Esquema del transporte catiónico facilitado.

La descripción anterior es una manera teórica de saber lo que pasa en relación al transporte de materia en la membrana, matemáticamente este fenómeno está regido por las leyes de Fick. La primera ley de Fick se obtuvo como resultado de analizar los siguientes factores.

- La diferencia de concentraciones $C_1 - C_2$ entre las dos cámaras. Cuando aumenta la diferencia de concentraciones, es de esperar que crezca el flujo de difusión.
- La distancia de salto Δx ; esta variable es función del grosor de la membrana. Cuando disminuye la distancia de salto es de esperar que aumente el flujo de difusión.
- La frecuencia con la que tratan de pasar los átomos de una a otra cámara, esta variable es una función exponencial de la temperatura. Cuando se incrementa la frecuencia de saltos, es de esperar que aumente el flujo de difusión.

Al combinar estas observaciones se obtiene la siguiente fórmula del flujo neto de difusión, J , de los átomos de A en dirección $+x$; a temperatura constante:

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} = -D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

El signo menos indica que la masa fluye cuesta abajo del gradiente de concentración. El coeficiente de difusión D contiene la dependencia de la frecuencia de saltos respecto a la

temperatura y también información acerca de las distancias entre planos. Su forma matemática es la siguiente:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

En donde D_o es una constante cuyas unidades son cm^2/s y Q es la energía de activación del proceso de difusión en J/mol . Sacando logaritmos de la ecuación anterior obtenemos:

$$\ln D = \ln D_o + \left(-\frac{Q}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

Según esta ecuación, $\ln D$ debe variar linealmente en función del recíproco de la temperatura.

El uso de la primera ley de Fick se limita a problemas en los que el gradiente de concentración no varía con el tiempo, pero durante la mayoría de los procesos comercialmente importantes de difusión, la concentración de la especie que se difunde cambia al paso del tiempo. Por consiguiente se necesita aplicar otro modelo matemático conocido como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = D_t \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \right) \quad (7)$$

La ecuación anterior es muy general para difusión que se efectúa en una dirección y se puede generalizar a la difusión en tres dimensiones. Al resolver la segunda ley de Fick se obtienen soluciones en las que la concentración es función de la posición y del tiempo, esto es, $C=C(x,t)$. La forma de la solución de la ecuación anterior depende de la geometría del problema, más precisamente, de las condiciones iniciales y de frontera para la ecuación diferencial. Para la difusión en una placa gruesa las condiciones de frontera son que la

concentración en la superficie C_s y concentración general inicial C_o son constantes. Una concentración constante C en la superficie se puede mantener con un equilibrio entre la rapidez con la que entra C , y la rapidez con que C se difunde. Si la fuente se renueva constantemente, la solución a la segunda ley de Fick queda:

$$\frac{C_{(x,t)} - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8)$$

donde $C_{(x,t)}$ es la concentración en la posición x y en el momento t . El término erf es una función matemática llamada función error, cuyos valores se encuentran ya definidos en tablas.

Por otra lado, si se consume el suministro de la especie que se difunde (β gramos por cm^2), es decir si no se renueva continuamente; la solución toma la siguiente forma:

$$C_{(x,t)} = \left(\frac{\beta}{2\sqrt{\pi Dt}}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (9)$$

Se puede apreciar que la concentración depende de la ubicación y del tiempo, a la vez también depende de las condiciones iniciales y de la geometría. Con frecuencia se hace necesario hacer buenas estimaciones con métodos menos complicados; una de las aproximaciones más útiles cuando se trabaja con la difusión implica el concepto de una distancia efectiva de penetración (x_{ef}), la cual se define como el punto en el que la concentración de la especie que se difunde tiene un valor igual al promedio de la concentración inicial y la concentración en la superficie:

$$C_{(x,t)} = \frac{C_o + C_s}{2} \quad (10)$$

Sustituyendo en la ecuación (8) se obtiene:

$$0.5 = \operatorname{erf}\left(\frac{x_{ef}}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (11)$$

Sabiendo que el valor de erf (0.5) es 0.5 se concluye que:

$$x_{ef} \approx \sqrt{DT} \quad (12)$$

La utilidad de esta expresión es que para determinada distancia efectiva de penetración permite contar con un método sencillo para determinar los tiempos y las temperaturas de difusión. Se puede generalizar la ecuación (12) a la mayor parte de los problemas de difusión, introduciendo una constante que depende de la geometría:

$$x_{ef} = \gamma\sqrt{DT} \quad (13)$$

Donde la constante γ toma el valor de 1 para la geometría de una placa y el valor de 2 para cilindro.

CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Dentro de esta sección se describe la experimentación desarrollada, así como también se hace una reseña de la técnica de análisis practicada.

III.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Antes de establecer las condiciones experimentales finales bajo las cuales se habría de trabajar, se hicieron una serie de pruebas preliminares que consistieron en la extracción del Eu utilizando como extractante al D2EHPA, variando los siguientes parámetros: el pH, y el porcentaje en volumen del solvente mediante la técnica de extracción por solventes.

III.2. REACTIVOS.

A continuación, en la tabla III.1 se enlistan los reactivos que se utilizaron en la experimentación:

Tabla III.1. Reactivos empleados.

Reactivo	Fórmula	pureza	Proveedor
Óxido de Europio	Eu_2O_3	G.T.*	-----
Hidróxido de sodio	NaOH	G.T	J.T. Baker
Queroseno	-----	-----	J.T. Baker
Xileno	-----	-----	J.T. Baker
D2EHPA	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{P}$	G.T.	Química Reel
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	97.5 %	J.T. Baker

G.T.* Grado técnico.

En todos los experimentos se utilizó agua desionizada, tanto en la preparación de las soluciones como en los análisis químicos.

III.3. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS PRELIMINARES.

En las figuras III.1 y III.2 se muestra el equipo experimental utilizado para la determinación de las condiciones iniciales de operación de la membrana líquida (pH , % volumen) que consta de:

- Potenciómetro con un electrodo de combinación P100C - BNC (marca conductronic).
- Parilla con control de temperatura.
- Agitador mecánico (Caframo).
- Embudo de separación (nalgene).
- Vaso de precipitado de 100 ml (nalgene).

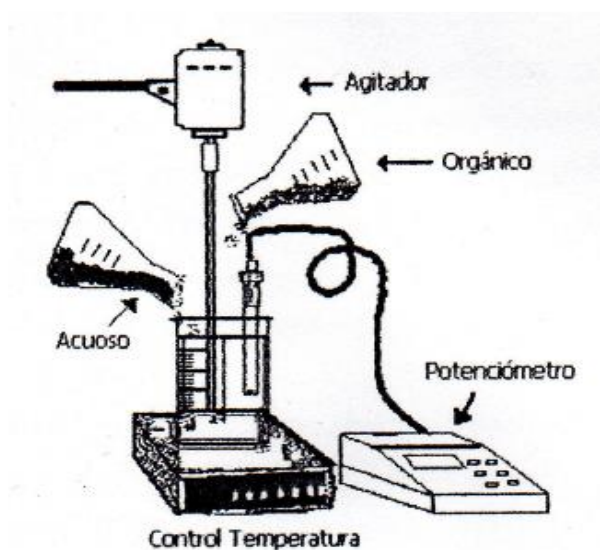


Fig.III.1. Dispositivo experimental para la extracción de europio (III).

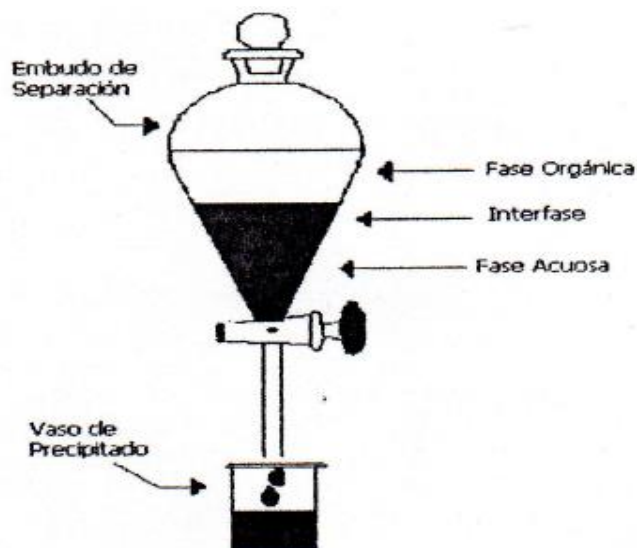


Fig.III.2. Separación de fases después de las pruebas para el estudio cinético.

Mediante el empleo del dispositivo anterior se realizó la extracción siguiendo la siguiente metodología:

1. Se prepara la mezcla compuesta de solvente (extractante), queroseno o xileno (diluyente) y MO_3 (óxido metálico) donde M es Europio.
2. La mezcla se coloca dentro del dispositivo experimental mostrado en la figura III.1 y se agita, variando su pH con hidróxido de sodio (de 0 a 6).
3. Al concluir la agitación, la mezcla se deja asentar en un embudo de separación dejando que las fases se separen (figura III.2).
4. Una vez separadas las fases, la fase acuosa se analiza directamente con la técnica de espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP).
5. La fase orgánica se descarga de los valores metálicos, mediante lavados con ácido sulfúrico (200 gL^{-1}); la solución de lavado se envía a análisis por espectrometría de plasma por inducción acoplada.

El diagrama de flujo del procedimiento experimental se muestra en la figura siguiente:

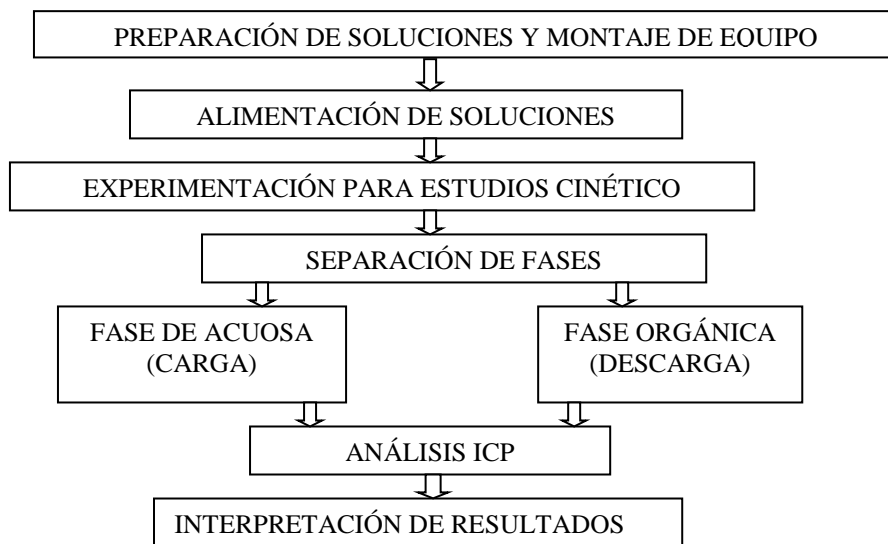


Figura III.3. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

III.4.DESARROLLO DE EXPERIMENTACIÓN EN EL REACTOR DE MEMBRANAS LIQUIDAS.

Una vez determinadas las condiciones de trabajo del extractante (ML) se procedió al desarrollo de las pruebas cinéticas con el reactor de membranas líquidas tomando en cuenta las siguientes variables (ver tabla III.2):

Tabla III.2. Diseño experimental.

Metal	Membrana sólida	Membrana líquida	variable
Eu	Nylon polipropileno fluorocarbono	50 vol % D2EHPA	Tiempo
		+	Diluyente
		50 vol % Queroseno o Xileno pH = natural	Tipo de membrana sólida (soporte)

En la tabla III.3. Se describen las características de las membranas sólidas propuestas como soporte que se utilizaron para contener a la membrana líquida dentro del reactor.

Tabla III.3. Características de las membranas sólidas.

Soporte	Descripción
Polipropileno	tamaño de poro: 149 μm Espesor : 193 μm Diámetro: 55 mm
Nylon	tamaño de poro: 100 μm Espesor : 78 μm Diámetro: 55 mm
Fluorocarbono	tamaño de poro: 70 μm Espesor : 158 μm Diámetro: 55 mm

III.5. REACTIVOS UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS CINÉTICAS EN EL REACTOR DE MEMBRANAS LÍQUIDAS.

A continuación se describen los reactivos que se usaron en la experimentación.

Tabla III.4. Tabla de reactivos.

Reactivos	Fórmula	Pureza (%)
Óxido de europio	Eu_2O_3	Q.P.
Solución estándar de Eu	Eu	Q.P.
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	96.5
D2EHPA	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{P}$	Grado técnico
Queroseno	Grado técnico
Xileno	Grado técnico

Así como también se utilizó agua destilada para preparar todas las soluciones.

III.6. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS DE EXTRACCIÓN DE Eu (III) CON EL REACTOR DE MLS.

Para la determinación de la cinética de extracción y transporte del Eu (III) a través de la membrana, se trabajó en un reactor de membrana líquida soportada que permite una operación continua de carga-descarga; con el cual, fue posible efectuar estudios cinéticos de extracción en ambas fases.

En la figura III.4. Se muestra el reactor utilizado.

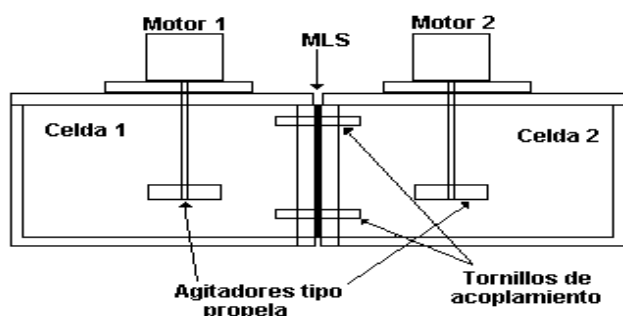


Fig. III.4. Reactor de membranas líquidas soportadas.

III.7. PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA LA EXTRACCIÓN DE Eu (III) EN EL REACTOR DE MLS.

Para efectuar una prueba de extracción de Eu (III) en un reactor de MLS se siguió la metodología que a continuación se describe:

1.- **Montaje del reactor.** Se acoplaron las dos secciones principales de los reactores (sección de carga y sección de descarga), interponiendo entre ellas la membrana sólida de soporte previamente embebida de la solución preparada a utilizar como membrana líquida,

atornillando para evitar fugas. Una vez logrado lo anterior, se colocó un aparato agitador para empezar la prueba.

2.- **Adición de las fases líquidas.** Con la ayuda de dos vasos de precipitado se adicionaron las fases de alimentación y descarga (óxido de europio y ácido sulfúrico, respectivamente).

3.- **Toma de muestra.** Una vez iniciada la prueba se fueron tomando muestras a tiempos diversos, previamente establecidos, en cada una de las secciones (alimentación y descarga); para tal efecto, se usaron pipetas volumétricas de 2 ml.

4.- **Análisis químico.** Las muestras líquidas se analizaron por Absorción atómica por plasma de inducción acoplada y la membrana sólida se analizó en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

El diagrama de flujo del procedimiento experimental se muestra en la figura III.4.



Figura III.5. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

III.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En los apartados siguientes se describirán las técnicas de análisis utilizadas.

Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS):

Esta técnica permitió determinar la concentración del ion de Eu (III) en las fases de alimentación y de despojo.

El análisis por medio de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento (flama muy caliente de argón ionizado), se basa fundamentalmente en dos principios. Uno es la ionización, en la cual las temperaturas alcanzadas en el plasma (o sea en la flama) permite la extracción de un electrón de la capa exterior del átomo de la muestra, produciendo un ion con una carga positiva más un electrón.

Y el otro principio es la detección, pues es el espectrómetro de masas los iones positivos son separados y caracterizados. La separación se hace con un filtro de masas y se basa en diferencias de las trayectorias de los iones a través de un campo eléctrico. El sistema de detección provee una señal eléctrica que es proporcionada a la cantidad de iones que salen del filtro de masas, y en esta fase es donde los expertos pueden “leer” las características de las muestras.

A pesar de la aparente complejidad, el funcionamiento del ICP-MS es relativamente sencillo: La muestra, en forma de un filtro de aerosol líquido, se introduce a través del canal central del plasma, (en este caso de Argón) y una temperatura de 6000-8000 K, donde inmediatamente es desolvatado, vaporizado, atomizado e ionizado. Los iones formados son extraídos del canal central de plasma a presión atmosférica a través de una interfase de extracción a presión reducida formando un chorro gaseoso supersónico, son introducidos en el espectrómetro de masas (a alto vacío) y detectados por multiplicador de electrones a sus respectivos valores de m/z .

La espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción es probablemente la técnica más adecuada para el control analítico de la contaminación ambiental por metales traza. En muestras medioambientales se aplica el análisis de aguas potables, fluviales, marinas y residuales. También al análisis de suelos y sedimentos.

También mediante esta técnica se puede analizar casi todos los elementos de la tabla periódica (todos aquellos que son ionizables, que son la mayoría), metales preciosos, tierras raras, elementos refractarios y relaciones isotópicas.

Para la caracterización del ion Eu (III) mediante la técnica de Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (**ICP-MS**) se prepararon estándares de 0.1 0.5 y 1 ppm como patrones para calibrar el equipo y determinar la concentración del ion metálico en estudio, de la fase de carga y de descarga.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y SU DISCUSION.

En este apartado se presentan los resultados de las pruebas preliminares y finales que se utilizaron para determinar el pH y el volumen de portador-diluyente con los cuales se trabajó en los experimentos de extracción de Eu (III) en el reactor de MLS.

IV.I. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO PARA LA RECUPERACIÓN DEL EUROPIO.

Estas pruebas fueron realizadas para conocer el pH adecuado de la membrana líquida a utilizar en la recuperación del óxido de europio de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo anterior.

Los resultados a los cuales se llegaron al realizar las pruebas preliminares son los siguientes:

Al trabajar con una mezcla solvente-diluyente de 50-50 % en vol. y con una concentración inicial de óxido de Eu 0.05 g,L^{-1} , después de haberse agitado durante 20 minutos y ajustado el pH a diversos valores con una solución de NaOH se pudo observar de acuerdo a la figura IV.1 que el porcentaje de extracción de Eu (III) es mayor (100%) cuando se tiene un pH ácido (1). Conforme los valores de pH se hacen más básicos el porcentaje de extracción del metal en estudio disminuye. Por lo anterior se decidió que el pH con el cual se trabajaría en las pruebas cinéticas con el reactor de MLS sería para todos los casos igual a 1.

Una vez encontrado el pH adecuado se realizaron pruebas similares para conocer el volumen solvente-diluyente al cual se trabajará la membrana líquida a utilizar en la recuperación del óxido de europio.

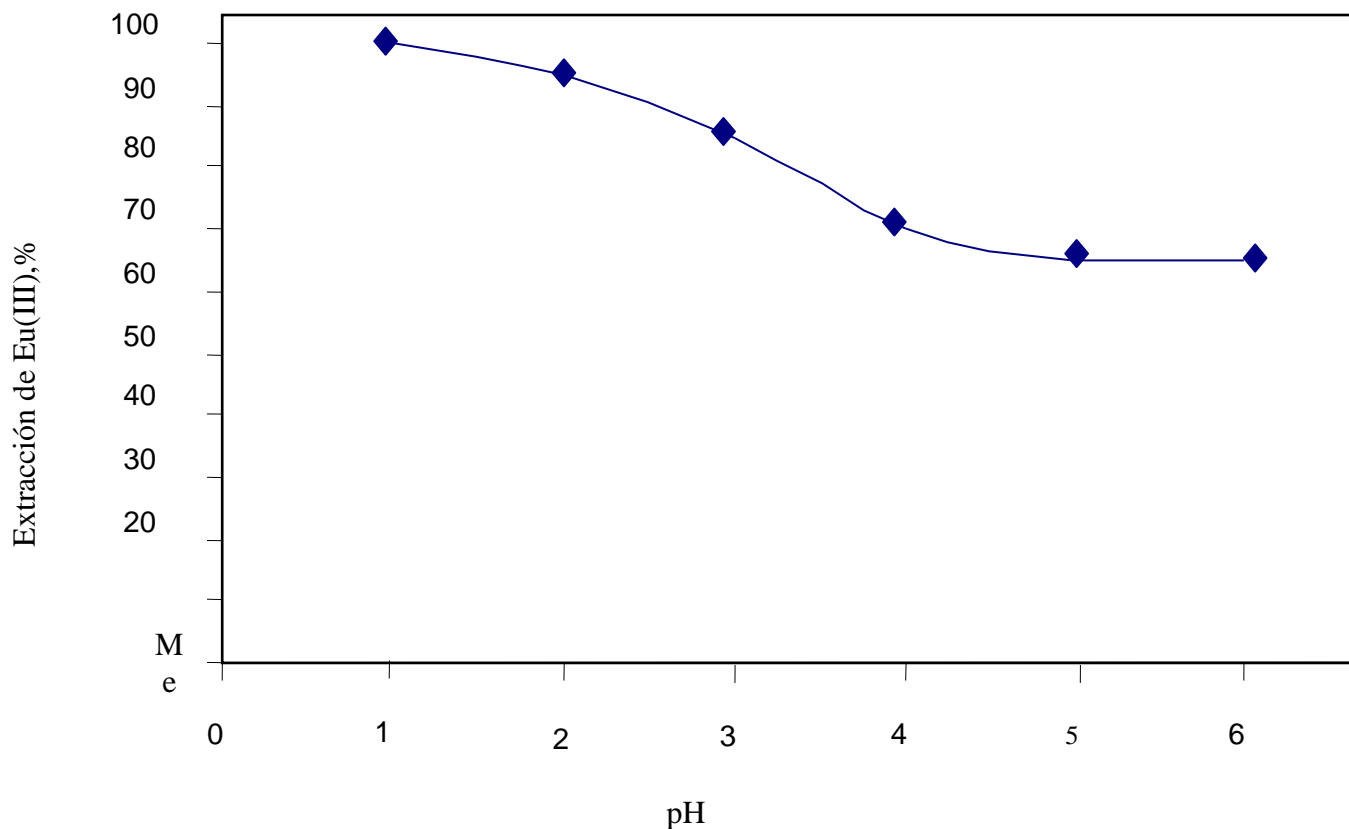


Figura. IV.1. Porcentaje de extracción de Eu con respecto a la variación de pH.

Los volúmenes de trabajo en la membrana líquida fueron variados en las proporciones de 50-50, 40-60, 30-70 y 20-80 % vol. utilizando como diluyente queroseno. En la fase líquida de alimentación se empleó una solución de Eu (III) con una concentración inicial de 0.05gL^{-1} . En la figura IV.2 se graficaron los resultados obtenidos, en donde se pudo observar que el mayor porcentaje de extracción de Eu(III) obtenido fue de 100% cuando se utilizó una mezcla de solvente-diluyente de 50-50, por lo que este será el volumen de trabajo para las pruebas posteriores.

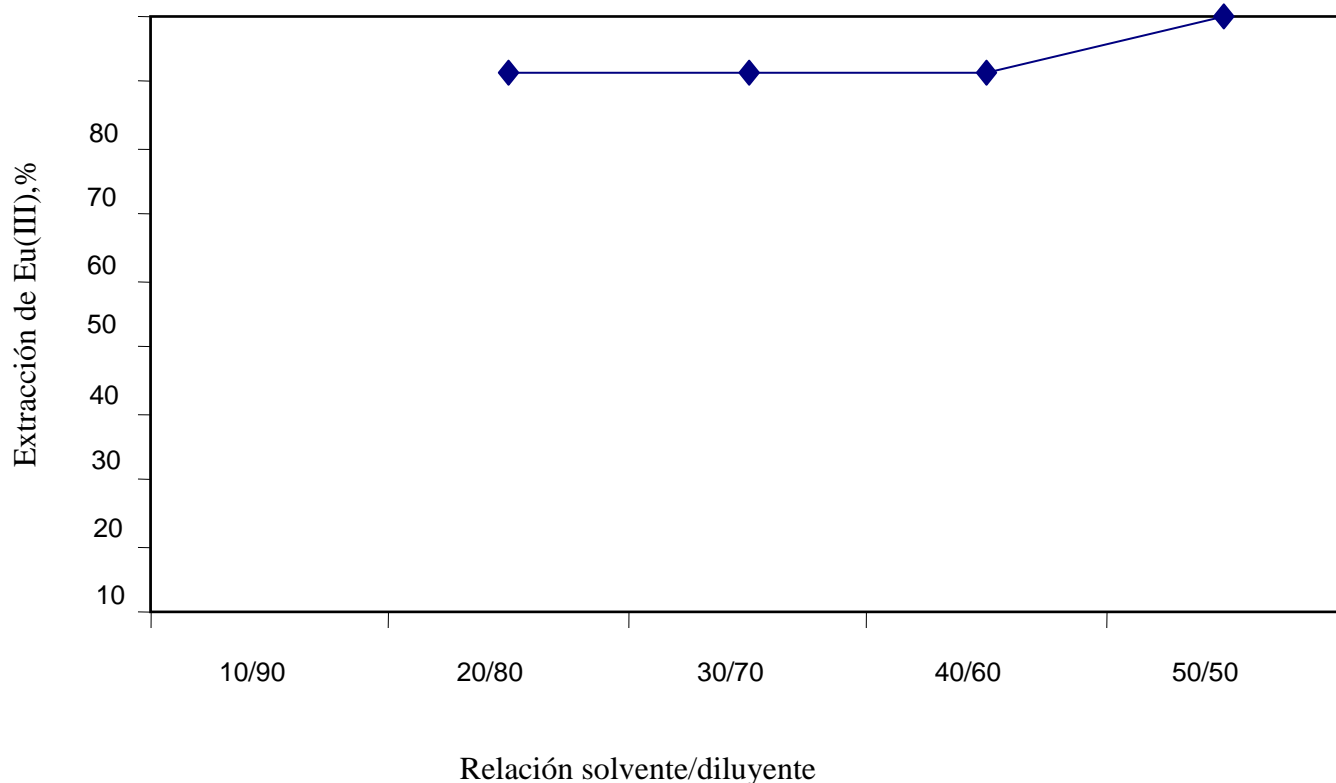


Figura IV.2. Porcentaje de extracción de Eu con respecto a la variación de volumen del solvente en la membrana líquida a pH igual a 1.

IV.II. PRUEBAS PARA LA DETERMINACION DE LOS SOPORTES SÓLIDOS.

Una vez hallado el pH y el volumen de trabajo para todas las pruebas a realizar en el reactor de MLS. Se efectuó la recuperación de Eu (III) con diferentes soportes sólidos (nylon, propileno y fluorocarbono), en todos estos experimentos se utilizó como fase líquida de alimentación una solución con una concentración de 0.05gL^{-1} de Eu (III) y en la fase líquida de despojo se empleó ácido sulfúrico a una concentración de 200gL^{-1} .

Se puede observar en la figura IV.3 que a medida que incrementa el tiempo, la concentración de Eu (III) en la solución de alimentación decrece mientras que, en la solución de despojo incrementa el contenido de este ion metálico, en la misma proporción

que su disminución en la solución de alimentación. Esto indica la transferencia de masa de Eu(III) desde la solución de alimentación hacia la solución de despojo por acción de la MLS. Se puede observar también que, en todo el tiempo que duró el experimento no existió acumulación de Eu(III).

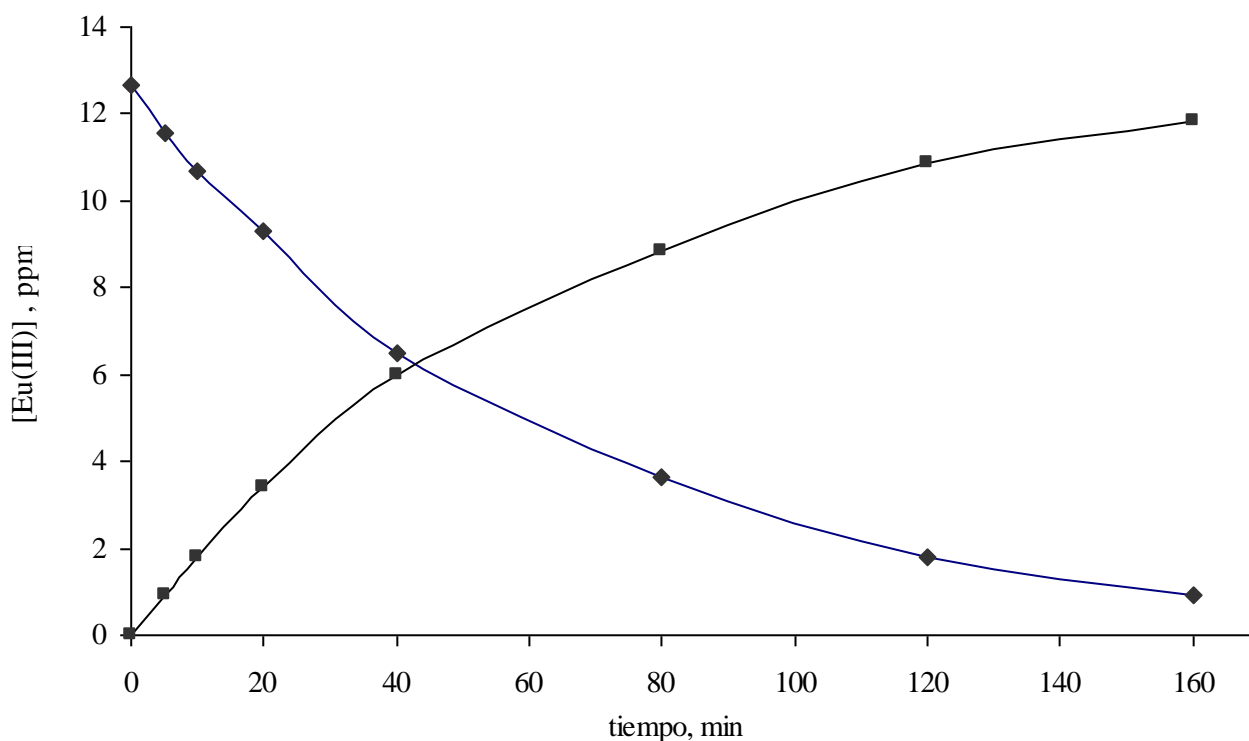


Figura IV. 3. Transferencia de Eu (III) con MLS usando soporte Nylon en queroseno. ◇ alimentación, ■ despojo

El mayor porcentaje de transferencia de masa (92,86%), se obtuvo con una MLS con D2EHPA diluido en queroseno y soportada sobre Nylon. Es interesante señalar que la velocidad de transferencia de Eu (III) es muy rápida en los primeros 40 minutos de iniciado el experimento, lográndose una transferencia cercana al 50%. Después de este tiempo, la velocidad de transferencia de masa de Eu (III) disminuye paulativamente a tal grado que se requieren 3 veces más de tiempo para obtener el mismo porcentaje de transferencia. Esto

puede indicar que, conforme progresa la transferencia de masa de Eu (III), la resistencia a la transferencia debido a procesos de difusión va cobrando importancia con respecto a la resistencia global a la transferencia de Eu (III).

En las figuras IV.4 y IV.5 se aprecia que al utilizar el propileno y el fluorocarbono, respectivamente, como soporte; la transferencia del ion metálico en estudio fue muy pobre, ya que en 40 minutos tan solo fue de 5.88% y 5.34%.

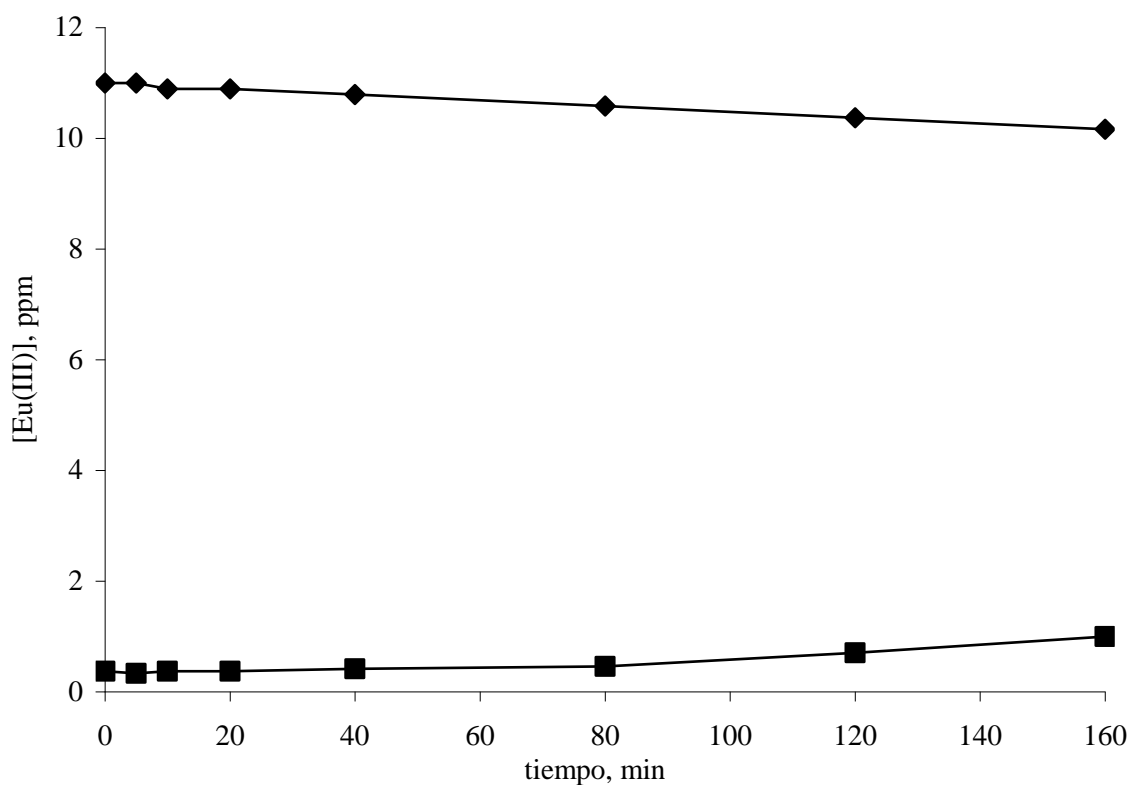


Figura IV.4. Transferencia de Eu(III) con MLS usando soporte propileno en queroseno. \diamond Alimentación, \blacksquare despojo.

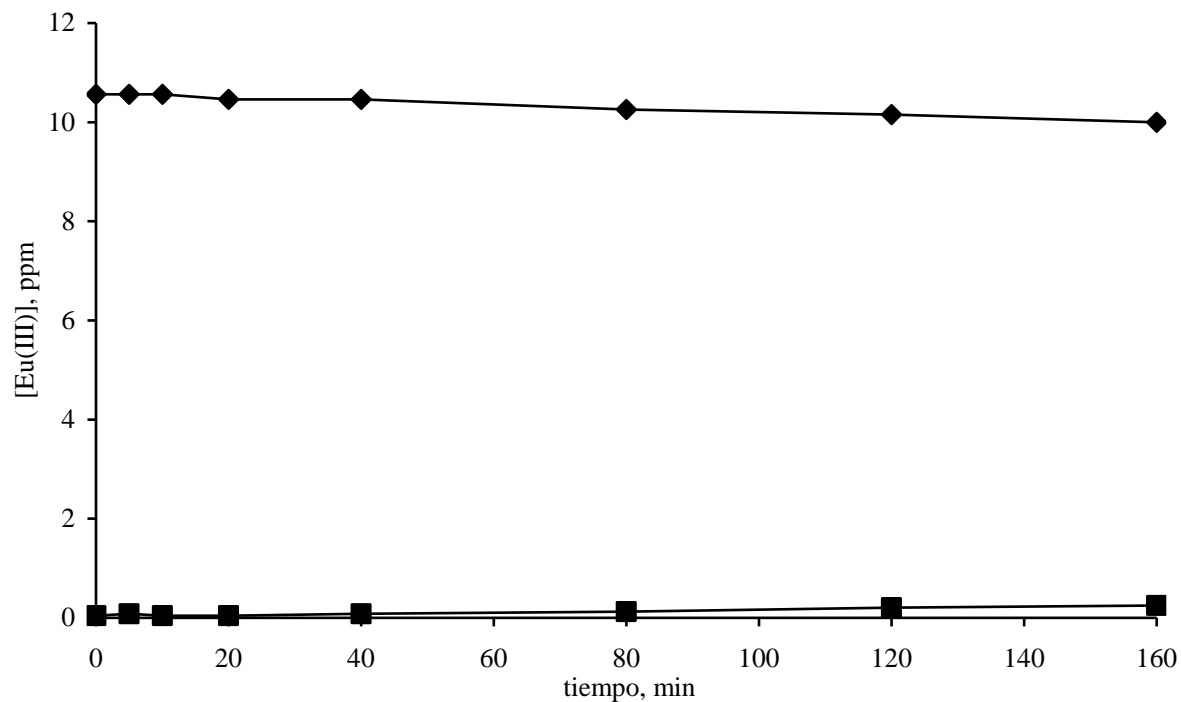


Figura IV.5. Transferencia de Eu(III) con MLS usando soporte fluorocarbono en queroseno. \diamond alimentación, \blacksquare despojo.

En la figura IV.6. se muestra el comparativo de la transferencia de Eu(III) cuando se emplea queroseno o xileno como diluyente de la fase orgánica con que se impregna la MLS, en los diferentes soportes.

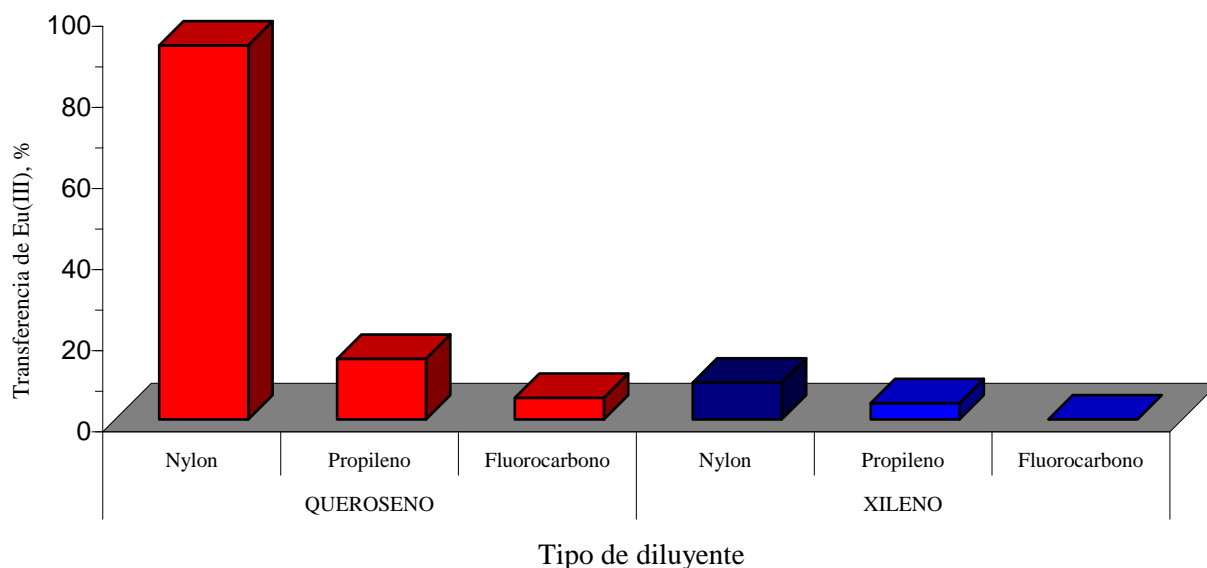


Fig.IV.6 Variación del porcentaje de transferencia de masa de Eu (III) en función del tipo de diluyente de fase orgánica y del soporte utilizado en la preparación de la membrana

IV.III. EVALUACIÓN DEL DILUYENTE UTILIZADO EN LA PREPARACIÓN DE LA MLS

Se puede observar que la eficiencia de la MLS disminuye drásticamente al cambiar de queroseno (93%) a xileno. Esta variación se puede explicar debido a que la constante dieléctrica del xileno es mayor que aquella del queroseno, lo cual le da un carácter más polar. Por otra parte, el xileno tiene una presión de vapor más elevada que la del queroseno, pudiendo existir pérdidas del disolvente por evaporación, influyendo también en la disminución de la eficiencia de la MLS. Las membranas preparadas en los otros soportes también mostraron una variación en el porcentaje de transferencia de Eu (III) al utilizar xileno como diluyente del D2EHPA en la preparación de la MLS, si bien esta variación fue menos importante que aquella observada en el caso del soporte de fluorocarbono. Es importante señalar que en el caso de la MLS soportada en nylon se observó la transferencia

de protones de la solución de despojo a la solución de alimentación, lo cual tiene evidentemente una influencia importante en la eficiencia del proceso de transferencia de masa del Eu(III). Por lo anterior, la MLS más eficiente para la transferencia de Eu(III) para el sistema Eu(III):H₂SO₄ se obtiene al utilizar al Nylon como soporte y al queroseno como diluyente del D2EHPA.

IV.IV. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LA MLS EN LA TRANSFERENCIA DE EU (III)

Con el fin de determinar la posibilidad de reutilización de la MLS, se realizaron dos series de experimentos. La primera serie de ellos consistió en la utilización de la MLS en distintas corridas para transferir el Eu(III). Al término de cada corrida, se evacuan las soluciones de alimentación y de despojo y se almacena la membrana por un período variable de tiempo antes de iniciar la siguiente corrida. Se analiza también, el efecto de reimpregnar la membrana con fase orgánica nueva (extractante + diluyente orgánico) (experimentos 1 a 4 figura IV.7). En la segunda serie, se realizan corridas de transferencia de masa de Eu(III) en forma continua; en los cuales, al final de cada experimento, se reemplazan las soluciones de alimentación y de despojo sin cambiar de membrana y sin reimpregnarla (experimentos 5 y 6 figura 8).

Los resultados obtenidos muestran que la fase orgánica de la MLS se pierde cuando la membrana se almacena al aire libre, por lo que la transferencia de Eu(III) es completamente ineficiente, corrida 2. Esto se puede explicar si consideramos que la especie responsable del transporte del ión metálico es el extractante, y al evaporarse el disolvente, el extractante no tiene un medio en el cual difundir y por consiguiente, no se tienen las reacciones entre el extractante y el ión metálico en ambas interfases de la membrana. Esto trae como consecuencia la deficiente transferencia de Eu(III).

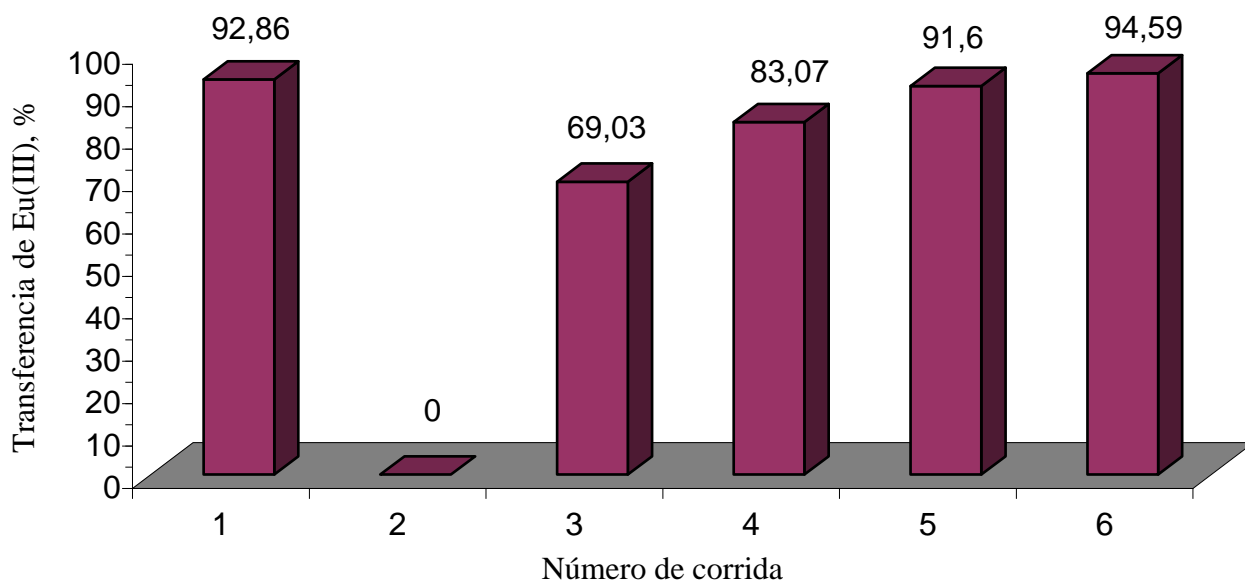


Fig.IV.7 Variación del porcentaje de transferencia de Eu (III) en función de la impregnación de la membrana; 1, membrana impregnada y empleada inmediatamente; 2 membrana utilizada en corrida 2 días después sin reimpregnar; 3, membrana utilizada 6 días después reimpregnando; 4, membrana utilizada 8 días después reimpregnando; 5, membrana utilizada 22 días después reimpregnando; 6, membrana utilizada inmediatamente después de 5 sin reimpregnar.

Cuando la membrana es reimpregnada, ésta recupera su capacidad de transferencia de masa y recupera paulatinamente su comportamiento inicial conforme avanza el número de corridas en que se emplea.

Al emplear la membrana en forma continua, corrida 5 y 6 (figura IV.7), es posible mejorar la transferencia neta de los iones europeo de la solución de alimentación a la solución de despojo. Sin embargo, es importante señalar que existe una transferencia mayor de protones desde la solución de despojo hacia la solución de alimentación que la que corresponde debido a la reacción de formación del complejo Eu(III)-D2EHPA . Lo anterior indica que existe transferencia de ácido sulfúrico a la solución de alimentación, por lo que se debe tener en cuenta dicho fenómeno, para evitar la disminución del porcentaje de transferencia de masa del Eu(III) .

IV.V. MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA DE EU(III) EN UNA MLS.

Una vez obtenidos los resultados experimentales se procedió a trabajar con el modelo de transferencia de masa de Eu (III) planteado a partir de lo siguiente: el proceso global de transferencia de un ión metálico mediante el empleo de una MLS puede dividirse en varios pasos, como se muestra en la figura (IV.8), los cuales son:

- I. Difusión de Eu (III) en la capa límite no agitada (Interfase alimentación-membrana).
- II. Reacción química entre el ión metálico Eu (III) y el extractante en la fase orgánica.
- III. Difusión del complejo metálico formado, D2EHPA, a través de la membrana líquida soportada.
- IV. Reacción de desextracción del Eu (III).
- V. Difusión de Eu (III) en la capa límite no agitada de la interfase membrana-solución de despojo.

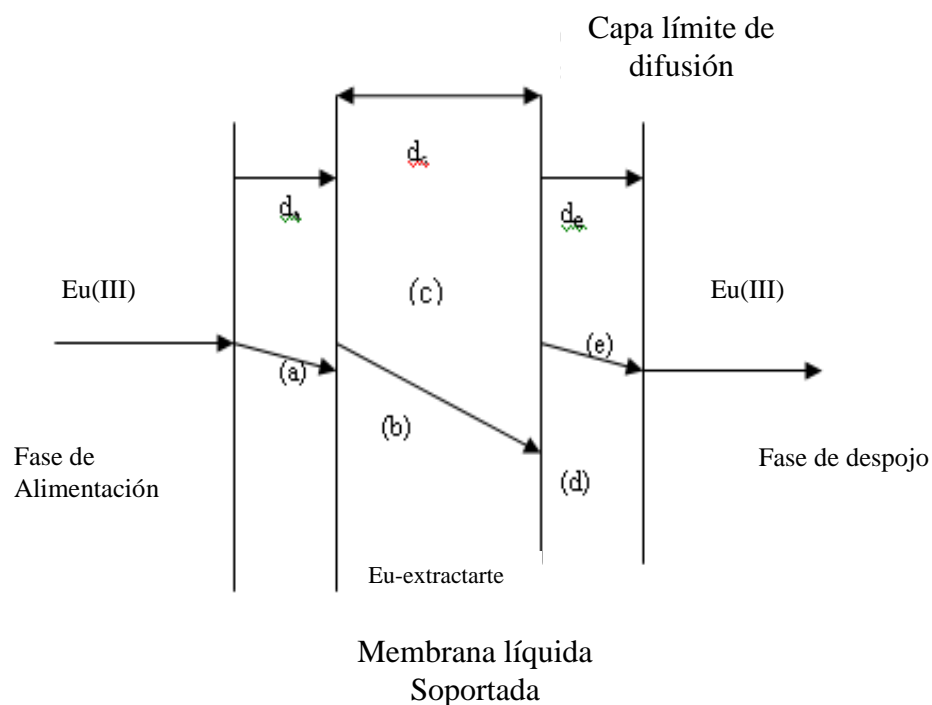


Figura IV.8.- Diagrama esquemático de una membrana líquida soportada aplicada a la separación de iones europeo.

Si se considera que las reacciones químicas entre el metal y el acarreador (extractante) que ocurren en las interfases alimentación-membrana y membrana-despojo, se llevan a cabo en forma rápida, se puede decir que el flujo de Eu (III) está determinado por la difusión de Eu (III) en las zonas no agitadas de las interfases que forma la membrana con las soluciones de alimentación y de despojo así como en la MLS. Así el transporte de masa de Eu (III) en las zonas a, b y c (figura IV.8) puede describirse como:

$$J_a = \frac{D_{Eu(III)}}{da} \left\{ [Eu(III)]_{tot,a} - [Eu(III)]_{i,a} \right\} \quad [1]$$

$$J_c = \frac{D_{EuL_3 \cdot 3HL}}{dc} \left\{ [EuL_3 \cdot 3HL]_{i,a} - [EuL_3 \cdot 3HL]_{i,d} \right\} \quad [2]$$

$$J_e = \frac{D_{Eu(III)}}{de} \left\{ [Eu(III)]_{i,d} - [Eu(III)]_{tot,d} \right\} \quad [3]$$

Donde:

J_a = Flujo molar de Eu(III) en la zona no agitada de la interfase solución de alimentación-membrana.

J_c = Flujo molar de $EuL_3 \cdot 3HL$ a través de la MLS.

J_e = Flujo molar de Eu(III) en la zona no agitada de la interfase membrana-solución de despojo,

da = Espesor de la capa límite no agitada interfase alimentación-membrana.

dc = Espesor de la membrana líquida soportada.

de = Espesor de la capa límite no agitada interfase membrana-solución de despojo.

$D_{Eu(III)}$ = Coeficiente de difusión de Eu(III) en la zona no agitada de las interfases solución de alimentación-membrana y membrana-solución de despojo.

$\overline{D_{EuL_3 \cdot 3HL}}$ = Coeficiente de difusión del complejo Eu(III)-D2EHPA a través de la membrana.

$\overline{[EuL_3 \cdot 3HL]}_{i,a}$ = Concentración del complejo Eu(III)- D2EHPA en la alimentación en la interfase alimentación-membrana.

$\overline{[EuL_3 \cdot 3HL]}_{i,d}$ = Concentración del complejo Eu(III)- D2EHPA en la solución de despojo en la interfase membrana-solución de despojo.

$[Eu(III)]_{tot,a}$ = Concentración total de Eu(III) en el seno de la solución de alimentación.

$[Eu(III)]_{i,a}$ = Concentración de Eu(III) en la interfase solución alimentación membrana.

$[Eu(III)]_{i,d}$ = Concentración de Eu(III) interfase solución de despojo-membrana.

$[Eu(III)]_{tot,d}$ = Concentración de Eu(III) en el seno de la solución de despojo.

Dado que el coeficiente de distribución del Eu(III), tiene un valor mucho mayor en la interfase alimentación-membrana, a pH=3, al que tiene en la interfase membrana-despojo, a pH=0, se tiene que $\overline{[EuL_3 \cdot 3HL]}_{i,d} \lll \overline{[EuL_3 \cdot 3HL]}_{i,a}$, por lo que la ecuación 2 se puede escribir de la siguiente manera:

$$J_c = \frac{D_{EuL_3 \cdot 3HL}}{dc} \overline{[EuL_3 \cdot 3HL]}_{i,a} \quad [4]$$

Considerando los resultados obtenidos por Ruey-Shin Juang, Shwu-Hwa Lee [49], que indican que la reacción de extracción de Eu(III) involucra 3 moléculas de extractante y una constante de extracción de $K_{ext} = 2,3 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, así como los reportados por Danesi y Cianetti que por su parte indican que el D2EHPA se encuentra en forma de dímero cuando se encuentra en solventes no polares tales como el queroseno, es posible escribir la reacción de extracción de Eu(III) mediante el D2EHPA de la siguiente manera:



Donde:

$\overline{H_3L_3}$ = Dímero del extractante D2EHPA en queroseno.

$\overline{EuL_3 \bullet 3HL}$ = Complejo Eu(III)- D2EHPA en fase orgánica.

Siendo la constante de extracción:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{EuL_3 \bullet 3HL}]_{i,a} [H^+]^3}{[Eu^{3+}]_{i,a} [\overline{H_3L_3}]^3} = 2,3 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1} \quad [6]$$

Donde:

K_{ext} = Constante de extracción aparente de Eu(III) por el D2EHPA.

Despejando la concentración del complejo de europio en la interfase solución de alimentación-membrana de la ecuación 6 y, sustituyendo en la ecuación 4, se tiene:

$$J_c = \frac{D_{\overline{EuL_3 \bullet 3HL}}}{dc} \frac{K_{ext} [Eu(III)]_{i,a} [\overline{H_3L_3}]^3}{[H^+]^3} \quad [7]$$

Combinando la ecuación 1 y 7 se obtiene la relación de flujo de transferencia de masa de europio.

$$J_a = \frac{D_{Eu(III)}}{da} \left\{ [Eu(III)]_{tot,a} - J_c \frac{dc}{D_{\overline{EuL_3 \bullet 3HL}} K_{ext} [\overline{H_3L_3}]^3} \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3} \right\} \quad [8]$$

Considerando que el sistema se encuentra en estado estacionario, los coeficientes de transferencia de masa de europio en las zonas a y c se representan de la siguiente manera:

$$k_a = \frac{D_{Eu(III)}}{da} \quad [9]$$

$$k_c = \frac{D_{EuL_3 \cdot 3HL}}{dc} \quad [10]$$

Donde:

k_c = Coeficiente de transferencia de masa del complejo Eu(III)- D2EHPA a través de la membrana.

k_a = Coeficiente de transferencia de masa de Eu(III) en la interfase membrana-solución de despojo.

A partir de los cuales se llega a la expresión:

$$J = \frac{k_a k_c K_{ext} [\overline{H_3 L_3}]^3 [Eu(III)]_{tot,a}}{k_c K_{ext} [\overline{H_3 L_3}]^3 + k_a [H^+]^3} \quad [11]$$

Para determinar el valor de los coeficientes k_a y k_c es necesario conocer el valor de J. Este último se puede calcular a partir del coeficiente de permeabilidad, P, el cual se define de la siguiente manera:

$$P = \frac{J}{[Eu(III)]_{tot,a}} \quad [12]$$

Donde:

P = Coeficiente de permeabilidad.

Sustituyendo el valor de J de la ecuación 12 en la ecuación 11 se obtiene:

$$P = \frac{k_a k_c K_{ext} [\overline{H_3 L_3}]^3}{k_c K_{ext} [\overline{H_3 L_3}]^3 + k_a [H^+]^3} \quad [13]$$

El valor de P puede determinarse experimentalmente mediante la expresión:

$$\ln \frac{[Eu(III)]_{a,t}}{[Eu(III)]_{a,0}} = -P \frac{Q}{V} t \quad [14]$$

Donde:

Q = Área de la MLS en contacto con la solución (cm²)

V = Volumen de la solución de alimentación en cm³.

t = Tiempo en segundos.

[Eu(III)]_{a,0} , [Eu(III)]_{a,t} = Concentraciones de Eu(III) en la solución de alimentación al tiempo cero y al tiempo t, respectivamente.

Con estos datos la determinación del valor de P puede ser el tema de otro estudio de investigación. En este estudio se analizó el modelo más adecuado para la recuperación del Eu (III) más no un simulador real para la recuperación de dicho metal.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la extracción de Eu (III) a partir de soluciones de óxidos, utilizando el proceso de membranas líquidas soportadas, para lo cual se variaron parámetros importantes que influyen en la extracción de este metal, y de acuerdo a los resultados se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1.- El pH de la membrana líquida (D2EHPA/queroseno) con el cual se obtuvieron mejores porcentajes de extracción fue el natural igual a 1, por consiguiente se fijó como pH de trabajo para todos los experimentos.

2.- Se varió la concentración del solvente encontrando que al utilizar una mezcla diluyente 50-50 se obtienen porcentajes de extracción de Eu (III) de 100 % .

3.- Se varió el tipo de soporte (membrana sólida) en las pruebas de extracción, encontrando que de los soportes estudiados (nylon, propileno y fluorocarbono), el Nylon presentó un porcentaje de transferencia de masa de Eu(III) del orden del 93 %. Al tener una diferencia mayor entre las propiedades de polaridad del soporte y del disolvente orgánico, la eficiencia de la MLS disminuye de manera importante.

4.- Se estudió la variación del porcentaje de transferencia de masa de Eu(III) en función del tipo de diluyente en la fase orgánica encontrando que de los dos diluyentes estudiados (queroseno y xileno) cuando se utilizó queroseno se obtuvieron porcentajes de extracción del ion metálico estudiado de 93 % .

5.- De acuerdo a los resultados se pudo comprobar la posibilidad de reutilizar la membrana sólida (soporte) siempre y cuando se reimpregne de solvente (membrana líquida). Cuando la membrana sólida se reimpregna, ésta recupera su capacidad de transferencia de masa y recupera paulatinamente su comportamiento inicial conforme avanza el número de corridas en que se emplea.

6.- Se planteó un modelo de transferencia de masa de Eu(III) considerando que las reacciones químicas entre el metal y el acarreador (extractante) ocurren en las interfases alimentación-membrana y membrana-despojo, que el sistema se encuentra en estado estacionario.

Se pudo comprobar que la mayor ventaja de las membranas líquidas soportadas en el proceso de extracción reside en el ahorro de grandes cantidades de solvente, una vez determinada la membrana selectiva adecuada para el elemento o metal a recuperar, además se vio la capacidad de reciclaje que presentan las membranas, lo que representa una gran ventaja para las industrias cuyos desechos y efluentes contienen metales importantes a recuperar, con lo cual se puede concluir que este proceso es de fácil y prometedora aplicación siempre y cuando se hagan estudios previos para conocer la membrana sólida adecuada, el tipo de solvente, el diluyente y el pH, con los cuales se pueden obtener mayores porcentajes de extracción.

Como trabajo futuro para complementar este estudio sería conveniente comprobar el modelo planteado desarrollando una simulación del mismo, con lo cual se podría ahorrar mucho trabajo experimental y establecer los parámetros adecuados para una no muy lejana implantación a nivel industrial.

INDICE DE TÉRMINOS

Cyanex 923	Ácido di (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.
Aliquat	Mezcla de C ₈ (octil) y C ₁₀ (capril). Se trata de una sal de amonio cuaternario utilizada como catalizador de transferencia de fase en la extracción de metales reactivos.
d	Densidad relativa o aparente expresa la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua .
Líquida bulk	Fase líquida orgánica en una membrana de emulsión.
D2EHPA	Ácido di (2-etilhexil) fosfórico.
Tierras raras	Grupo de elementos químicos del sistema periódico denominado lantánidos.
Eu (III)	Europio en forma iónico.
Membrana	Barrera selectiva que separa dos fases y esta puede ser permeable a diversas especies.
MLE	Membrana líquida de emulsión.
MII	Membrana de intercambio iónico.
MSF	Membrana portadoras de sitio fijo.
MLS	Membrana líquida soportada.
P	Permeabilidad, $\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$.
A	Unidad de área, m^2 .
J	Flujo de difusión, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
C	Concentración de soluto, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
D*	Coefficiente de difusión aparente del soluto.
κ	Constante de Boltzmann, JK^{-1} .
T	Temperatura absoluta, °K.

ν	Viscosidad del medio, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
α	Radio efectivo del soluto.
θ	Porosidad de la membrana, %.
τ	Tortuosidad de la membrana.
Q	Energía de activación.
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.
J_a	Flujo molar de Eu (III) en la zona no agitada de la interfase solución de alimentación-membrana.
J_c	Flujo molar de $\text{EuL}_3\text{3HL}$ a través de la MLS.
J_e	Flujo molar de Eu (III) en la zona no agitada de la interfase membrana-solución de despojo.
d_a	Espesor de la capa límite no agitada interfase alimentación-membrana.
d_c	Espesor de la membrana líquida soportada.
d_e	Espesor de la capa límite no agitada interfase membrana-solución de despojo.
$D_{\text{Eu(III)}}$	Coefficiente de difusión de Eu (III) en la zona no agitada de las interfaces solución de alimentación-membrana y membrana-solución de despojo.
$D_{\overline{\text{EuL}_3\cdot 3\text{HL}}}$	Coefficiente de difusión del complejo Eu(III)-D2EHPA a través de la membrana.
$[\overline{\text{EuL}_3\cdot 3\text{HL}}]_{i,a}$	Concentración del complejo Eu (III)- D2EHPA en la alimentación en la interfase alimentación-membrana.
$[\overline{\text{EuL}_3\cdot 3\text{HL}}]_{i,d}$	Concentración del complejo Eu (III)- D2EHPA en la solución de despojo en la interfase membrana-solución de despojo.
$[\text{Eu(III)}]_{\text{tot},a}$	Concentración total de Eu (III) en el seno de la solución de alimentación.
$[\text{Eu(III)}]_{i,a}$	Concentración de Eu (III) en la interfase solución alimentación membrana.
$[\text{Eu(III)}]_{i,d}$	Concentración de Eu (III) interfase solución de despojo-membrana.
$[\text{Eu(III)}]_{\text{tot},d}$	Concentración de Eu (III) en el seno de la solución de despojo.
$\overline{H_3L_3}$	Dímero del extractante D2EHPA en queroseno.

$\overline{EuL_3 \cdot 3HL}$	Complejo Eu (III)- D2EHPA en fase orgánica.
K_{ext}	Constante de extracción aparente de Eu (III) por el D2EHPA.
k_c	Coeficiente de transferencia de masa del complejo Eu (III)- D2EHPA a través de la membrana.
k_a	Coeficiente de transferencia de masa de Eu (III) en la interfase membrana-solución de despojo.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. L. Bromberg, I. Lewin and A. Warshawsky, *Hydrometallurgy*, 33, 59, (1993).
- [2]. B.M. Kim, *J. Membrane Sci.*, 21, 5, (1984).
- [3]. N.N. Li, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10, 215, (1971).
- [4]. Y. Sato, K. Kondo and F. Nakashio J, *Chem. Eng. Japan*, 23, 23, (1990).
- [5]. F. Valenzuela, F. Nakashio and K. Kondo, *Lat. Amer. Appl. Res.*, 24, 33, (1994).
- [6]. F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag and C. Paratori, *Minerales Eng.*, 9, 15, (1996).
- [7]. F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia y R. Verdugo, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 41, 57, (1996).
- [8]. F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag and C. Tapia, *Minerals Eng.*, 10, 1421, (1997).
- [9]. F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia and J. Sapag, *J. Membrane Sci.*, 155, 163, (1999).
- [10]. J. D, Carlos Moreno, Selective Transport of Lanthanides through Supported Liquid Membranes Containing Non-Selective Extractant, Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, as a Carrier 168, *J. Membrane Sci.*, 175 -181, (2000).
- [11]. J. Antonio R.A, Recuperación de Cd (II) de soluciones acuosas por medio de membranas líquidas soportadas (2004).
- [12]. F.J.Aguacil, P.Narravo, Permeation of Cadmium through a Supported Liquid Membrane Impregnated with CYANEX 923, *Hydrometallurgy*, 61, 137-142, (2001).
- [13]. F.J. Alguacil, M. Alonso, A.M. Sastre, Modeling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Copper (II) using MOC-55 TD en Iberfluid, *Hydrometallurgy*, 65, 124-125, (1999).
- [14]. F.J. Alguacil, A.G. Coedo, M.T.Dorado, A.M. Sastre, Uphill Permeation of Chromium (VI) using Cyanex 921 as Ionophore across an Immobilized Liquid Membrane, *hydrometallurgy*, 61, 13-19, (2001).
- [15]. L. Wang , Rohani Paimin., The Extraction of Cadmium (II) and Copper (II) from Hydrochloric Acid Solutions Using an Aliquat 336/PVC membrane, *J. Membrane Sci.*, 176105-111, (2000).

- [16]. [Http://www.fcapiatal.com.ar/fcapiatal/odisea/OdiseaSL/EscCormercio3/pagina_nueva_5.html](http://www.fcapiatal.com.ar/fcapiatal/odisea/OdiseaSL/EscCormercio3/pagina_nueva_5.html). 11/2004.
- [17]. [Http://www.prodigyweb.net.mx/degcorp/quimica/Europio.htm](http://www.prodigyweb.net.mx/degcorp/quimica/Europio.htm) 11/2004.
- [18]. J. de Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, Metal Ion Separation by Supported Liquid Membranas, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 38, 2182, (1999).
- [19]. A. Kemperman, D. Bargeman, Th. V Den Boomgard, H. Strathmann, the Stability of Supported Liquid Membranes: State of the Art Literature Review, *Sep. Sci. Technol.* 31, 2733, (1996).
- [20]. M. Spakowska, O. B. Nagy, Stability of Supported Liquid Membranes Containing Acorga P-50 as Carrier, *J. Membrane Sci.*, 129, 251, (1997).
- [21]. M. Tromp, M. Burgard, M. J. F. Leroy, Extraction of Gold and Silver Cyanide Complexes through Supported Liquid Membranes Containing Macrocyclic Extractants, *J. Membrane Sci.*, 38, 295, (1988).
- [22]. T.M. Dreher, G.W. Stevens, Instability Mechanisms of Supported Liquid Membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 33, 385, (1998).
- [23]. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, R. L. Bruening, Emulsion and Supported Liquid Membranes: Chemical Applications, T. Araki, H. Tsukube, eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 129-140, (1990).
- [24]. H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, Some Observations on the Stability of Supported Liquid Membranes, *J. Membrane Sci.*, 34, 19, (1987).
- [25]. R. Molinari, E. Drioli, G. Pantana, Stability and Effect of Diluents in Supported Liquid Membranes for Cr(III), Cr(VI) and Cd(II) Recovery, *Sep. Sci. Technol.*, 24, 1032, (1989).
- [26]. P. R. Danesi, L. Reichley- Vinger, P. G. Rickert, Lifetime of Supported Liquid Membranes: The influence of Interfacial Properties, Chemical Composition and Water Transport on the Long-Term Stabilises of the Membranes, *J. Membrane Sci.*, 31, 117, (1987).
- [27]. C. Fabiani, M. Merigiola, G. Scibona, A. M. Castagnola, Degradation of Supported Liquid Membranes under an Osmotic Pressure Gradient, *J. Membrane Sci.*, 30, 97, (1987).

- [28]. A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, Mechanism of Supported Liquid Membrane: Instability Effects, *J. Membrane Sci.*, 67, 121, (1992).
- [29]. A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, Mechanism of Supported Liquid Membrane Degradation: Emulsion Formation, *J. Membrane Sci.*, 67, 133, (1992).
- [30]. R. Chiarizia, Stability of Supported Liquid Membranes Containing Long-Chain Aliphatic Amines as Carriers, *J. Membrane Sci.*, 55, 65, (1991).
- [31]. T.M. Fyles, Principles of Artificial Membrane Transport of Ions by Synthetic Ionospheres, Inclusion Aspects of Membrane Chemistry, T. Osa and J.L Atwood, Eds., in *Topics in Inclusion Science*, J.E.D. Davies, Series Ed., Kluwer Academic Publishers, 77, (1991).
- [32]. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Tecnology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 58-59, (1991).
- [33]. E. H. Immergut, H. F. Mark, Principles of Plasticization and Plasticizer Processes. N.A.J. Platzer, Ed., *Advances in Chemistry Series 48*, ACS, Washington, D.C. , 15, (1965).
- [34]. R. Bloch, O. Kedem, D. Vofsi, Ion Specific Polymer Membrane, *Nature*, 199, 802, (1963).
- [35]. R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-Ion Separation by Dialysis though Solvent Membranes, *Ind.& Engineering Chem. Process Design and Development*, 6, 231, (1967).
- [36]. D. Vofsi, O.Kedem, R. Bloch, S. Marian, and Selective Uranyl-Nitrate Permeation through Plasticized Poly (vinylchloride) Membranes: Correlation of Fluxes with Complications Rates, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2631, (1969).
- [37]. K. Hiratani, T. Yamaguchi, Practical Utilization of Liquid Membrane Systems to Determination and Separation Methods in Liquid Membranes: Chemical Applications, T. Araki, H. Tsukube, Eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 104-106, (1990).
- [38]. H. C. Visser, F. De Jong, D. N. Reinhoudt, Kinetics of Carrier-Mediated Alkali Cation Transport through Supported Liquid Membranes: Effect of Membrane Solvent, Co-Transported Anion, and Support, *J. Membrane Sci.*, 107, 267, (1995).

- [39]. S. B. Kanunga, R. Mohapatra, Coupled Transport of Zn (II) through a Supported Liquid Membrane Containing bis(2,4,4-trimethyl pentyl) Phosphinic Acid in Kerosene II. Experimental Evaluation of Model Equations for The Rate Process under Different Limiting Conditions, *J. Membrane. Sci.*, 105, 227, (1995).
- [40]. F. F. Zha, A. G. Fane, C.J.D. Fell, Liquid Membrane Processes for Gallium Recovery from Alkaline Solutions, *Ind. Eng. Chem.res.*, 34, 1799, (1995).
- [41]. M. F. Paugam, J. Buffle, Comparison of Carrier- Facilitated Copper(II) Ion Transport Mechanisms in a Supported Liquid Membrane and in a Plasticized Cellulose Triacetate Membrane, *J. Membrane. Sci.*, 147,207, (1998).
- [42]. Y. Inoue, Mechanistic Principles of Liquid Membrane Transport, in *Liquid membranes: Chemical Applications*, T. Araki, H. Tsukube, eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 78- 102, (1990).
- [43]. T. Hayashita, Heavy Metal Ion Separation by Functional Polymeric Membranes, in *Chemical Separations with Liquid Membranes*, R. A. Bartsch, J. D. Way, Eds., ACS Symposium series 642, ACS, Washington, D.C., 303-318 (1996).
- [44]. R.M. Izatt, R.L. Bruening, W. Geng, M.H. Cho, J.J christensen, Separation of Bivalent Cadmium, Mercury, and Zinc in a Neutral Macrocyclic-Mediated Emulsion Liquid Membrane System, *Anal. Chem.*, 59, 2405, (1987).
- [45]. K. Akiba, M. Ito, S. Nakamura, Selective Transport of Yttrium(III) in the Presence of Iron(III) through Liquid Membrane Impregnating Acidic Organophosphonate Mobile Carrier, *J. Membrane Sci.*, 129, 9, (1997).
- [46]. R.M. Izatt, G.C Lindh, R. L. Bruening, J. S. Bradshaw, J.D. Lamb, J.J. christensen, Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1453, (1986).
- [47]. L. F. Lindoy, D. S. Baldwin, Iigand Design for Selective Metal-Ion Transport through Liquid Membranes, *Pure Appl. Chem.*, 61, 909, (1989).
- [48]. a) Y. Inoue, G. W. Gokel, Eds., *Cation Binding by Macrocycles. Complication of Cationic Species by Crown Ethers*, Marcel dekker, new York, 1990; b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L Bruening, *Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions*, *Chem. Rev.*, 91, 1721 (1991); c) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Thermodynamic and Kinetic Data for*

Macrocyclic Interaction with Neutral Molecules, *Chem. Rev.*, 92, 1261, (1992); d) G. W. Gokel, Lariat ethers: From simple Sidearm to Supramolecular Systems, *Chem. Soc. Rev.*, 39, (1992); H. Tsukube, Double Armed Crown Ethers and Armed Macrocycles as a New Series of Metal-Selective Reagents: a review, *Talanta*, 40, 1313, (1993); f) R. M. Izaat, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R. L. Bruening, Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions and Neutral Molecules, *CHEM. Rev.*, 95. 2529, (1995);

g) A Post-Transition Heavy and Precious Metals by Chelate and Macrocyclic Ligands, *Coord. Chem. Rev.*, 170, 93, (1998).

[49]. P.R. Danesi and C.Cianetti, Kinetics and Mechanism of the Interfacial Mass Transfer of Eu(III) in the System: Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, n-dodecane-NaCl, lactic Acid, Polyaminocarboxylic Acid, water, *Sep. Sci and Tecn.*, 17(7) 969-984, (1982).