NUEVA COMPOSICIÓN PARA EXTRAER SELECTIVAMENTE LANTÁNIDOS Y ACTÍNIDOS

CONTACT DETAILS:

Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
http://innoua.ua.es

ABSTRACT

El Instituto de Síntesis Orgánica y el Instituto de Agua y Ciencias Ambientales, pertenecientes a la Universidad de Alicante han desarrollado conjuntamente una mezcla extractante formada por la combinación de un líquido iónico de proceso (TSIL) y por un líquido iónico (IL) que permite la extracción selectiva y eficiente de metales de la serie f de la tabla periódica (lantánidos y actínidos) respecto a otros metales de las series s, p y/o d. Esta tecnología se caracteriza porque la mezcla extractante se puede reutilizar en nuevos ciclos de extracción sin perder efectividad, lo que supone un gran avance en la sostenibilidad y protección del medioambiente.

Esta novedosa formulación se puede aplicar a nivel industrial en áreas como la minería, la química nuclear, la medicina nuclear y el tratamiento de los residuos nucleares.

Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su explotación comercial a través de acuerdos de licencia de patente.



INTRODUCTION

Los elementos de transición interna ocupan en la tabla periódica las posiciones entre los elementos lantano (Z=57) y hafnio (Z=72), y se denominan lantánidos o lantanoides, y entre el actinio (Z=89) y el rutherfordio (Z=104), y se denominan actínidos o actinoides.

Todos estos elementos también se denominan de la serie o del bloque f, y se caracterizan porque son escasos y se encuentran muy dispersos en la corteza terrestre. La separación de un elemento (o varios) del bloque f respecto de otros metales de los grupos s, p y/o d es una tarea difícil, tediosa y económicamente muy costosa.

En general, los lantánidos se usan como catalizadores muy efectivos en procesos químicos a nivel industrial. De hecho, son componentes necesarios e imprescindibles en más de 200 productos de consumo de alta tecnología pertenecientes a una amplia gama de aplicaciones, tales como teléfonos móviles, discos duros, vehículos eléctricos e híbridos, monitores y televisores de pantalla plana, en óptica, en aplicaciones militares de defensa (fabricación de pantallas electrónicas, sistemas de guía, láseres, sistemas de radar y sonar), etc.

Por otra parte, los actínidos son radiactivos y liberan energía tras sus correspondientes cadenas de desintegración. El uranio y el torio (naturales) y el plutonio (producido artificialmente) son los actínidos más abundantes de la Tierra, y se utilizan principalmente en reactores nucleares, en armas nucleares y en medicina nuclear.

Los métodos empleados para separar y obtener elementos del bloque f exentos del resto de metales de las series s, p y d son muy numerosos, y la mayoría de ellos se basan en procedimientos de extracción líquido-líquido. El uso de líquidos iónicos (en inglés

Ionic Liquids [IL]) ha sido fundamental en muchos ejemplos de separación química selectiva, sin embargo, el uso de los líquidos iónicos de proceso (en inglés *Task Specific Ionic Liquids* [TSIL]) combinados con líquidos iónicos [IL] no se ha usado tan frecuentemente.

En cualquier caso, hasta la fecha, no se ha llevado a cabo ningún procedimiento para recuperar el sistema extractante TSIL-IL, sino que solamente se han llevado a cabo estudios para recuperar el metal (decapado o *stripping*) al finalizar el proceso de extracción.

Por tanto, existe la necesidad de obtener una formulación extractante y un procedimiento que permita la extracción selectiva de los elementos de transición interna (lantánidos y actínidos) frente al resto de elementos metálicos de las series s, p y d, y que, además, pueda ser usada en repetidos ciclos extractivos sin perder selectividad, ni efectividad.

TECHNICAL DESCRIPTION

Con el objetivo de resolver los problemas anteriormente descritos, se ha desarrollado una **mezcla extractante formada por un líquido iónico de proceso TSIL** (véase la fórmula química en la *Figura 1*) **disuelto en un líquido iónico IL** (véase la fórmula química en la *Figura 2*).

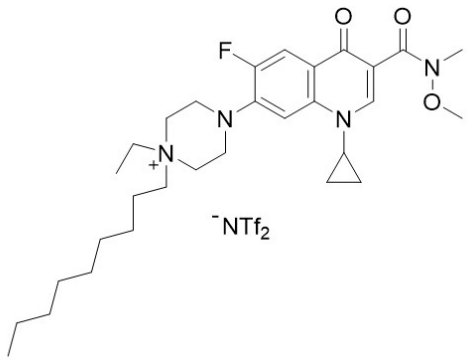
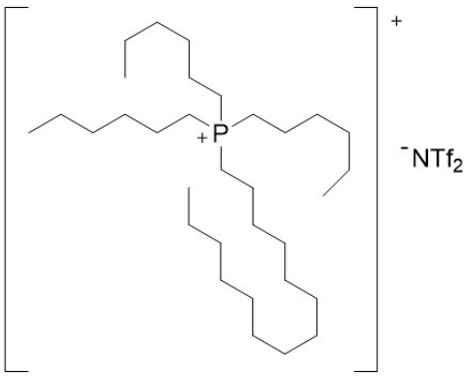


Figura 1: Compuesto TSIL.



CYPHOS NTf_2

Figura 2: Líquido iónico IL (CYPHOS NTf2).

Esta mezcla extractante se caracteriza porque permite la **extracción selectiva** líquido-líquido de los **metales del bloque f** de la tabla periódica (serie de los lantánidos y de los actínidos) en muestras que contienen otros metales de las series s, p y/o d.

El procedimiento para preparar el **compuesto TSIL** anteriormente indicado se realiza de un modo muy sencillo a partir del antibiótico ciprofloxacina empleando transformaciones de grupos funcionales convencionales. La síntesis de este compuesto tiene lugar en **tres etapas** realizadas bajo condiciones suaves de reacción (temperatura entre ambiente y 0ºC, presión atmosférica de aire, etc.).

Etapa 1: Reacción de *N*-alquilación de ciprofloxacina con 1-bromoetano en presencia de exceso de *N,N*-diisopropil(etil)amina para generar el siguiente intermedio (véase *Figura 3*) con un rendimiento del 88%:

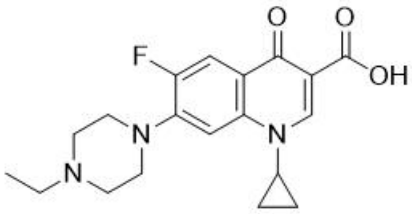


Figura 3: Intermedio de reacción.

Etapa 2: Reacción de amidación del compuesto anterior usando un exceso de *N,O*-dimetilhidroxilamina en presencia de cloruro de tionilo para obtener la siguiente amida de Weinreb (véase *Figura 4*) con un rendimiento del 86%:

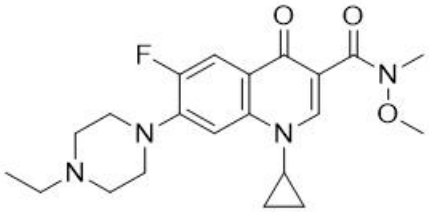


Figura 4: Amida de Weinreb.

Etapa 3: Reacción de alquilación del compuesto anterior mediante la adición de exceso de 1-yodononano y posterior intercambio iónico con bis(trifurometanosulfonil)amiduro de litio para obtener la **molécula TSIL** anteriormente indicada (véase *Figura 1*) con un **rendimiento del 92%**.

Por otro lado, el **procedimiento de extracción selectiva de los metales del bloque f** en una muestra que contiene metales de este bloque junto a otros metales de las series s, p y/o d, es el siguiente:

1) Preparar la mezcla extractante (B) formada por el compuesto TSIL de la *Figura 1* y por el líquido iónico CYPHOS NTf_2 de la *Figura 2*.

2) Introducir en un tubo de ensayo la muestra a separar (A), que contiene uno o varios metales del bloque f y otros metales pertenecientes a las series s, p y/o d. Ajustar el pH a 6.

3) Adicionar la mezcla extractante (B) a la muestra a separar (A).

4) Agitar durante, al menos, 3 minutos.

5) Esperar hasta que se diferencian dos fases líquido-líquido de diferentes densidades.

6) Separar ambas fases, siendo la fase orgánica la que corresponde a la mezcla extractante (B) que incluye al metal (o los metales) del bloque f contenidos inicialmente en la muestra a separar (A) (véase *Figura 5*).

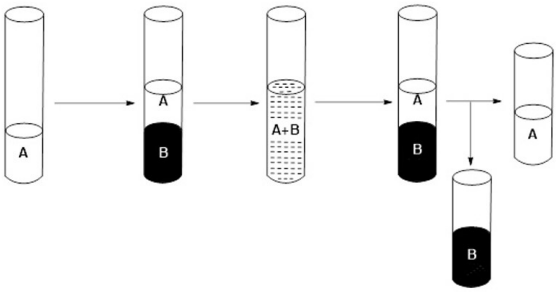


Figura 5: Esquema del proceso de extracción selectiva.

7) Adicionar a la fase orgánica recuperada (B) una disolución acidulada a pH=0.5 (C) (véase *Figura 6*).

8) Agitar.

9) Esperar hasta que se diferencian dos fases líquido-líquido de diferentes densidades.

10) Separar las dos fases, donde la fase orgánica corresponde a la mezcla extractante (B) libre de metales y la fase acuosa (C) que contiene al metal (o metales) del bloque f (véase *Figura 6*).

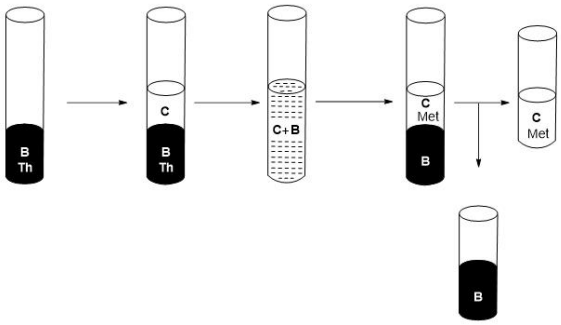


Figura 6: Esquema del proceso de recuperación de la mezcla extractante.

ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

VENTAJAS DE LA TECNOLOGÍA

Este novedoso procedimiento de extracción presenta las siguientes **ventajas**:

1) Permite la **extracción selectiva de los metales de transición interna (bloque f)** frente a los metales pertenecientes a los bloques s, d y/o p de la tabla periódica de una forma muy eficaz.

2) La mezcla extractante es **reciclable**: una vez que ha concluido el procedimiento de extracción, es posible recuperar íntegramente el/los metal/es complejados, pudiendo utilizar la mezcla extractante en nuevos ciclos de extracción.

3) La mezcla extractante tiene una baja afinidad por los metales de las series s, d y p de la tabla periódica, por lo que los metales de estas series se extraen con un bajo o nulo porcentaje.

4) El porcentaje de recuperación de la mezcla extractante es de, al menos, el 95%, por lo que es posible volver a utilizarla en **nuevos ciclos de extracción** una vez que se han liberado los metales extraídos.

5) El procedimiento de extracción es **respetuoso con el medioambiente**.

6) El procedimiento se lleva a cabo bajo c**ondiciones suaves de reacción** (temperatura entre 0 ºC-25 ºC y presión atmosférica).

7) Tanto el **compuesto TSIL** como el disolvente **CYPHOS NTf$_2$** son **comercialmente asequibles** (o se pueden preparar fácilmente a través de un intercambio iónico sencillo).

8) El procedimiento es **viable a escala industrial**, pudiendo ser adaptado e implementado a las necesidades de la empresa.

En resumen, la nueva mezcla extractante es una tecnología revolucionaria que **mejora significativamente los métodos actuales de extracción de los metales de transición interna** (lantánidos y actínidos) **en matrices complejas**.

ASPECTOS INNOVADORES DE LA TECNOLOGÍA

La presente mezcla extractante [TSIL + CYPHOS NTf$_2$] presenta varios aspectos innovadores que la diferencian de otras tecnologías similares en el mercado. En general, no es frecuente combinar compuestos TSIL con líquidos iónicos.

En primer lugar, esta novedosa composición química permite la **extracción selectiva y eficaz de los metales de transición interna de la serie f (lantánidos y actínidos)** frente a otros metales de las series s, d y/o p de la tabla periódica. En este sentido, la principal interacción de los metales de transición interna con el TSIL, que actúa como quelante selectivo, tiene lugar a través de la zona 1,3-dicarbonílica.

Además, una vez que los metales extraídos se han separado, **la mezcla extractante original se recupera con un rendimiento superior al 95%**, lo que permite su **reciclado** y posterior uso en nuevos ciclos de extracción, siendo, por tanto, un **procedimiento sostenible y respetuoso con el medioambiente** (no existe ningún otro sistema de extracción de estas características en el mercado que sea reciclable).

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

La tecnología descrita se ha desarrollado a **escala de laboratorio** (estado de madurez tecnológico: **TRL = 3**).

Los ensayos realizados han mostrado resultados muy prometedores. A continuación, se muestra una tabla con el **coeficiente de distribución del analito** (K), que es el cociente entre la concentración del metal en la fase orgánica respecto a su concentración en la fase acuosa tras el procedimiento de extracción (véase *Tabla 1*).

Elementos de las series f	K	Elementos series s, p y d	K
Th	746.4	Li	1.7
U	845.5	Al	1.1
Lu	479.3	Ti	13.7
Yb	441.6	V	1.8
Gd	433.9	Cr	2.3
Nd	394.2	Mn	1.6
Sm	600.5	Fe	11.3
La	178.8	Co	1.0
Y	146.2	Ni	1.0
Ce	327.5	Cu	9.9
Eu	614.3	Zn	24.2
Sc	1683.1	Ga	3.8
Pr	306.9	As	1.1
Tb	527.4	Se	1.0
Dy	188.9	Zr	3.2
Ho	106.8	Mo	1.3
Er	206.7	Ru	1.5
Tm	357.2	Pd	2.2
		Ag	42.1
		Cd	1.3
		In	4.1
		Sn	4.7
		Sb	1.1
		Te	2.4
		Pt	1.0
		Au	1.0
		Hg	43.7
		Tl	1.0
		Pb	3.4
		Bi	2.7
		Rh	1.1
		Re	1.1

Tabla 1: Se observa el valor de los coeficientes de distribución (K) obtenidos para los metales de las series f, así como para otros elementos metálicos de la tabla periódica que puedan encontrarse en presencia de ellos, a pH=6.

Con estos ensayos, se ha demostrado la **alta eficiencia y la gran selectividad** de la mezcla extractante, ya que a mayor coeficiente de distribución del analito (K), mayor es la eficiencia de extracción.

MARKET APPLICATIONS

Esta novedosa composición es capaz de extraer selectivamente los metales de transición interna frente a los demás metales de la tabla periódica a pH=6.

Los principales **sectores de aplicación** de esta novedosa tecnología son:

- Minería.
- Química nuclear.
- Medicina nuclear.
- Tratamiento de residuos nucleares.
- Investigación científica.

Con esta tecnología se resuelve el problema de la separación selectiva de los elementos químicos pertenecientes a las tierras raras (lantánidos y actínidos), algunos de ellos empleados como combustibles en las centrales nucleares.

La separación selectiva de estos metales (bloque f) respecto del resto de metales recogidos en la tabla periódica, es crucial tanto en el proceso de **extracción de los minerales** de partida, como en el tratamiento de los **productos de desecho nuclear**.

Su aplicación en diferentes sectores industriales puede tener un impacto positivo sobre el **medioambiente**, y puede contribuir a mejorar la **sostenibilidad energética** a nivel mundial.

COLLABORATION SOUGHT

Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su **explotación comercial** mediante acuerdos de **licencia de la patente**.

Perfil de empresa buscado:

- Minería.
- Industria química.
- Industria nuclear.
- Medicina nuclear.
- Tratamiento de residuos nucleares.

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

La presente invención se encuentra protegida mediante solicitud de patente:

- *Título de la patente: "Compuesto TSIL, procedimiento de preparación y procedimiento para la extracción selectiva de elementos de transición interna frente a metales de las series s, d y p empleando el compuesto TSIL".*
- *Número de solicitud: P202330797.*
- *Fecha de solicitud: 25 de septiembre de 2023.*

MARKET APPLICATION (3)

Contaminación e Impacto Ambiental
Estudios Geológicos y Geofísicos
Tecnología Química

TECHNICAL IMAGES (1)

