



Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de enero de 2025

Número de control: ICBI-D/026/2025

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Egresado de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales **Miguel Ángel Cruz Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación "**Lixiviación e intercambio catiónico de tierras raras en mineral bentónico**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Eleazar Salinas Rodríguez

Secretario: Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

Vocal: Dr. Juan Hernández Ávila

Suplente: Dr. Juan Flores Badillo

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx.
vergara@uaeh.edu.mx





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Licenciatura en Ciencias de Materiales

**“Lixiviación e intercambio catiónico de tierras raras en
mineral bentonítico”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Licenciado en ingeniería en Ciencia de los Materiales

P R E S E N T A

Miguel Ángel Cruz Hernández.

Directores de Tesis

Dr. Juan Hernández Ávila.

Codirector de tesis

Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

6 de marzo del 2025.

Agradecimientos

Quiero expresar mi mas profundo agradecimiento a todas las personas que me apoyaron, de una o de otra forma, que hicieron posible la realización de esta tesis.

En primer lugar, agradezco al Dr. Juan Hernández Ávila y al Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz por compartirme sus conocimientos y enseñanzas que me ayudaron a enriquecer mi formación académica, permitiendo colaborar con ellos en muchos ámbitos académicos y guiarme en la vida profesional.

A mi familia, gracias por su amor incondicional, apoyo constante y por creer en mi en cada paso de mi camino.

A mi madre Maria Esther que sin su apoyo no podría a ver realizado este trabajo y a mi padre Miguel Cruz que me brindo consejos para no rendirme en el proceso.

Especialmente agradecer a mi hermano Juan Antonio que estuvo siempre para mi en momentos muy complicados y me brindo su apoyo incondicional que me permitió continuar con el trabajo hoy plasmado.

A mi institución que me brindo el apoyo para que esto sea posible, sin olvidar a mis amigos que estuvieron para guiarme en momentos difíciles.

A todos muchas gracias.

Resumen

En la historia de la minería en Hidalgo ha tenido avances muy importantes siendo uno de ellos el aporte universal, como lo es la técnica del beneficio de patio de Bartolomé de Medina, que creó en Hidalgo la exploración de plata y permanece vigente hasta el momento.

La cultura minera en Hidalgo tiene una tradición de más de 453 años, en los que se ha producido más del 6% de plata a nivel mundial, Hidalgo se mantiene como uno de los primeros líderes en extracción de plata, plomo, zinc, cobre y cadmio, entre otros, los cuales provienen de yacimientos minerales del tipo Skarn e Hidrotermal.

Por lo anterior este trabajo se plantea la lixiviación e intercambio catiónico de tierras raras en mineral bentonítico, recuperando elementos como (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Sc) en un medio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a partir de un yacimiento de tipo SEDEX, ubicado en el noroeste del estado de Hidalgo, en el municipio de Molango.

Por lo que se realizó la caracterización exhaustiva del yacimiento de tipo SEDEX, utilizando técnicas como: Difracción de rayos X, Plasma por Acoplamiento Inductivo y Microscopía Electrónica de barrido.

Los elementos presentes en el mineral (SEDEX) son, Fe, O, Si, Dy, Gd, Ta, Ti, Eu, Pr, Sm, Tb, Th, Ho, Pd y Yb, teniendo mayor concentración de tierras raras ligeras (LREE), porque la relación de yterbio y galio son relativamente bajas $Y=32,3$ y $Ga=21$.

De acuerdo a la experimentación realizada se determinó que los factores como la temperatura, el pH y el tiempo son factores clave para que se lleve a cabo el intercambio catiónico, para su recuperación, así que se analizan estos 3 factores para determinar las mejores condiciones obtenidas.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	6
OBJETIVOS.....	8
<i>Objetivo General.....</i>	8
<i>Objetivos específicos.....</i>	8
HIPÓTESIS.....	8
JUSTIFICACIÓN.....	9
CAPÍTULO 2	10
ESTADO DEL ARTE (ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO).....	10
ANTECEDENTES:.....	10
<i>El intercambio catiónico con minerales porosos.....</i>	10
<i>Modelos Cinéticos de Adsorción:.....</i>	15
<i>Los principales yacimientos de REE.....</i>	24
<i>Principal mineral de REE en Hidalgo.....</i>	25
<i>Procesos de Metalurgia Extractiva.....</i>	25
<i>Geoquímica.....</i>	26
<i>Tierras raras.....</i>	27
APLICACIONES.....	30
CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	31
<i>Datos del equipo y condiciones de trabajo.....</i>	31
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	32
<i>Datos del equipo y condiciones de trabajo.....</i>	32
ICP.....	32
<i>Datos del equipo y condiciones de trabajo.....</i>	32
CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
LOCALIZACIÓN Y MUESTREO.....	33
MUESTREO.....	33
LIXIVIACIÓN.....	34
<i>Preparación de la muestra.....</i>	34
INTERCAMBIO CATIÓNICO.....	36
CAPÍTULO 5 RESULTADO Y DISCUSIÓN.....	42
CARACTERIZACIÓN DE LA BENTONITA ANTES DEL INTERCAMBIO CATIÓNICO.....	42
<i>Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....</i>	42
<i>Caracterización por SEM.....</i>	45
<i>Caracterización por ICP de la solución inicial.....</i>	46
<i>Intercambio catiónico.....</i>	49
<i>pH 1 a 25°C.....</i>	49
<i>pH 2 a 25°C.....</i>	50
<i>pH 5 a 25°C.....</i>	50
<i>pH 7 a 25°C.....</i>	51
<i>pH 9 25°C.....</i>	52
<i>pH 11 a 25°C.....</i>	53

INTERCAMBIO CATIONICO CON VARIACION DE TEMPERATURA A UN PH DE 2.	54
<i>pH 2 a 35°C</i>	55
<i>pH 2 a 40°C</i>	56
<i>pH 2 a 55°C</i>	57
<i>pH 2 a 65°C</i>	57
<i>pH 2 a 75°C</i>	58
<i>Resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX)</i>	59
<i>Resultados de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i>	100
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	139
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	144
REFERENCIAS	145

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.

China es el mayor productor y exportador de elementos de tierras raras, y por acrónimo en inglés Rare Earth Elements (REE), en el mundo China ocupa un mercado de aproximadamente 95%. Recientemente su gobierno ha emitido algunas políticas con el propósito de reducir las exportaciones (Kim et al., 2016) (M. S.a et al., 2013).

Además, de un aumento en la demanda y de precio de las REE ha ocasionado un interés mayor en varios países por la investigación en temas relacionados con estos elementos (Farzaneh Sadri, 2017), (Kumari et al., 2015).

Por otro lado, en México desde hace varios años existen escasos trabajos con el objetivo de encontrar y caracterizar depósitos minerales que contenga REE (Martínez, 2014), (René, 2017).

En Hidalgo el Servicio Geológico Mexicano tiene como proyecto encontrar yacimientos que contengan REE, lo cual aún no se ha podido concretar. Por otro lado, investigadores de la UAEH han realizado investigaciones para prospectar tierras raras (Cerecedo Sáenz, et al., 2018), los cuales han reportado el hallazgo de un depósito con tierras raras ligeras que comprobaron con geoquímica regional para determinar anomalías de tierras raras cuya concentración es mayor al promedio en la corteza terrestre.

A lo largo de la historia de la minería en México, nuestro país se ha centrado en la investigación y procesamientos de recuperación de minerales inorgánicos y metales preciosos, dejando atrás la búsqueda de yacimientos de ciertos elementos como lo son las tierras raras o REE.

Dichos elementos en la actualidad tienen un gran impacto a lo largo del mundo, debido al potencial de las aplicaciones en donde se desempeñan, sin embargo, en la actualidad hay muy poca información de los procesos de recuperación de dichos elementos, siendo un campo de investigación muy prometedor a futuro.

Por otro lado, en el estado de Hidalgo se han realizado exploraciones en la búsqueda de tierras raras, teniendo resultados positivos, determinando que los

yacimientos SEDEX, presentan concentraciones de (REE) que podrían ser utilizados.

El presente trabajo tiene el objetivo de determinar las mejores condiciones para la recuperación de las tierras raras, realizando variaciones de pH y temperatura, tomando muestras en distintos tiempos del proceso, para ser analizados y estudiados. La recuperación de REE, se realizó por medio de un intercambio catiónico, que consiste en tener los elementos de REE en una solución acuosa y posteriormente agregar un mineral arcilloso con el que pueda realizar este proceso de intercambio de cationes, con investigaciones previas se propone utilizar minerales naturales como la bentonita, para realizar el proceso de intercambio catiónico, debido a las propiedades que presenta como una determinada área superficial que permite el intercambio catiónico en gran cantidad, una determinada porosidad superior a la de otras arcillas ayudando a la incorporación de las tierras raras.

OBJETIVOS.

Objetivo General.

Determinar las condiciones óptimas de lixiviación y de intercambio catiónico de tierras raras en un mineral Sedimentario Exhalativo del estado de Hidalgo (México), a través del proceso de intercambio catiónico en un mineral bentónico.

Objetivos específicos.

- Revisar bibliografía exhaustiva de las fuentes disponibles de metalurgia extractiva de tierras raras, intercambio catiónico.
- Recolectar muestras por el método de canaletas y esquiras.
- Preparar muestras, conminución y análisis granulométrico.
- Caracterizar las muestras por MEB-EDS, DRX, ICP.
- Realizar la lixiviación del mineral en medio H_2SO_4 .
- Realizar el intercambio catiónico con bentonita.
- Caracterizar los líquidos por ICP y los sólidos por DRX y MEB-EDS.
- Evaluar los efectos de pH y temperatura con el mineral bentónico.

Hipótesis.

- Se espera que al realizar la lixiviación acida de un material natural (yacimiento SEDEX) con contenidos de tierras raras, recuperar estos elementos en los licores de lixiviación que servirán para hacer ensayos de intercambio catiónico en mineral bentónico.
- Se espera que en el líquido resultante de la reacción con el mineral bentónico tenga nulo contenido de tierras raras por lo que se asumirá que se realizó el intercambio catiónico, de igual manera se busca las mejores condiciones para la recuperación de estos elementos (REE).

Justificación.

- Debido a que las tierras raras son elementos importantes desde el punto de vista estratégico para aplicaciones tecnológicas, además, de que económicamente va en aumento la demanda de tierras raras.
- Por otro lado, los trabajos desarrollados para extraer tierras raras en muchos países que carecen de depósitos de tierras raras provienen principalmente de material de reciclaje.

A demás de fuente primaria y/o de material natural, se limitan a algunos yacimientos minerales en el sur de China. Por lo que es importante los trabajos relacionados a metalurgia extractiva de yacimientos minerales de tierras raras que es el caso aquí presentado de un depósito en el estado de Hidalgo, México.

- Así mismo, debido a que no hay datos en México sobre metalurgia extractiva de yacimientos minerales con contenidos de tierras raras en producción; pero se han prospectado minerales con REE en el estado de Hidalgo, por ello es necesario desarrollar un procedimiento de metalurgia extractiva adecuado para extraer estos elementos con las características del mineral encontrado, por lo que se necesitará un estudio profundo de la separación de los elementos mencionados.
- Por lo que en este trabajo se aborda el estudio de extracción de tierras raras, utilizando la lixiviación e intercambio catiónico, respectivamente, con el propósito de encontrar las mejores condiciones en que se obtiene una mayor recuperación.

Capítulo 2

Estado del arte (Antecedentes y Marco teórico).

Antecedentes:

El intercambio catiónico con minerales porosos.

Los minerales arcillosos son parte de la clase de filosilicatos y contienen estructuras en capas de láminas de aluminio octaédrico y silicio tetraédrico compartidas (Georgiana A. Moldoveanu, 2012), Muy a menudo, la sustitución isomorfa de un catión con otro (de tamaño similar, pero con menor carga, p.e. Al^{3+} para Si^{4+} o Mg^{2+} para Al^{3+}) dentro de estructuras cristalinas conduce a un desequilibrio de carga en arcillas de silicato, lo que explica la permanente carga negativa en las partículas de arcilla, de ahí la capacidad de las arcillas para atraer cationes a la superficie. Grupos anfóteros $-OH$ en la superficie/borde de arcillas (es decir, grupos silanol y aluminol) también pueden contribuir a la carga superficial (carga reversible dependiente del pH), sabiendo que existe una gran variedad de arcillas en el mundo, se ha demostrado favorablemente que las arcillas bentoníticas tienen un excelente desempeño para llevar el intercambio catiónico. Debido a que las arcillas de silicato, presentan altas áreas superficiales y presentando una buena capacidad de adsorción (van der Watt & Waanders, 2012).

Siendo la bentonita una arcilla formada esencialmente por minerales del grupo de la esmectita, independientemente de su ocurrencia u origen, en donde se clasifican en bentonitas sódicas y cálcica. La bentonita sódica (Na^+) muestra una alta capacidad de dilatación en agua, mientras que la bentonita cálcica (Ca^+) tiene menor capacidad de dilatación.

La bentonita se deriva principalmente en un tamaño de partícula inferior a $2 \mu m$, morfología laminar (filosilicatos) y soluciones isomórficas.

La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Siendo equivalente a la mediada total de cargas negativas del mineral, en donde sus cargas negativas pueden ser generadas por las sustituciones isomórficas dentro de la

estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficie externas, disoluciones de los grupos hidroxilos accesibles.

La capacidad de la absorción de la bentonita está directamente relacionada con características textuales (superficie específica y porosidad) (Minero, 2017).

Por otra parte, otros minerales también tienen propiedades similares a la arcilla donde en algunos casos, la hinchazón termodinámica podría estar relacionada con el balance de carga de los iones de equilibrio de carga a hidratar, y la interacción hidrofílica entre la superficie de la arcilla y el agua, así como la fuerza de la interacción entre la superficie de la arcilla y el ion (Hernández et al., 2017). Por otro lado, algunos investigadores han revelado que para que ocurra la hinchazón, las moléculas de agua deben pasar de las regiones externas (es decir, las superficies externas, las superficies internas y los microporos) Se ha determinado que, en contraste con el plano basal químicamente inerte, los bordes de las partículas son extremadamente reactivos.

Las propiedades de cambio catiónico en arcillas han sido más extensamente investigadas en el grupo de montmorillonita que en cualquier otro. Los espacios interlaminares de la montmorillonita están ocupados por moléculas de agua, que pueden disolver cationes diversos dando lugar a una disolución inter laminar.

Según la naturaleza de estos cationes, la cantidad de agua retenida es diferente, y al mismo tiempo varían las distancias interplanares. La adsorción de Ca^{2+} origina distancias interplanares bien definidas según el agua adsorbida, mientras que la adsorción de Na^+ provoca un hinchamiento progresivo sin distancias definidas, para el caso de la bentonita sódica natural se tiene como característica, una elevada capacidad de hinchamiento en agua y excelentes propiedades tixotrópicas.

En cuanto a la hidratación e hinchamiento, las bentonitas sódicas tienen la capacidad de hincharse considerablemente en agua formando masas gelatinosas, normalmente hinchándose de 10 a 20 veces su volumen (Toja, 2016). las bentonitas muestran una buena eficiencia para el intercambio catiónico de las tierras raras,

observando un intercambio iónico muy favorable para elementos como el La, Ce, Nd, Pd, Yb y Au.

Estudios realizados por (Alshameri, et al., 2019) nos indican que las tierras raras al ser recuperadas por intercambio iónico en soluciones de lixiviación en situ utilizando $(NH_4)_2SO_4$ han logrado recuperar entre 80% y 90% de REE (Moldoveanu y Papangelakis, 2013; Smoltz, 2017).

En su proceso de recuperación se han percatado que el área superficial (SSA) es un factor que influye en el proceso de adsorción, si la superficie este cargada negativamente contribuye a la capacidad del mineral para adsorber iones cargados positivamente según (Alshameria et al., 2018). Las superficies cargadas negativamente pueden proporcionar la fuerza impulsora de la interacción electrostática con REE^{3+} .

Es bien sabido que las principales especies de REE son forma de REE^{3+} , $REEOH^{2+}$, $REE(OH)_2^+$ y $REE(OH)_3$ en diferentes Valores de pH (Chen et al., 2012). Por otra parte, dependiendo de la estructura de la sílice (arcilla) y del pH de la solución, la carga superficial neta puede ser positiva o negativo. En un medio ácido, la carga superficial neta resulta ser positiva. Si la carga es positiva es la responsable de prevenir que los iones REE se aproximen a la superficie y explica el menor grado de adsorción (Alshameri, et al., 2019).

(Yang, Li, Lu, Chen, & Wang, 2009) observo una tendencia e informo que los iones de REE con un radio de ion pequeños son más fácil de adsorber en bentonita.

Jaffrezic-Renault (1982) explicó este comportamiento debido a la disminución del radio iónico con un número atómico creciente. (Alshameri, et al., 2019).

Existen varios modelos que describen el equilibrio de la adsorción del isoterma. Dos modelos isotérmicos principales, el modelo Langmuir (LM) y el modelo de Freundlich (FM).

La adsorción del isoterma según (LM) supone que la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente de forma monocapa.

La superficie del adsorbente es homogénea, es decir, todos los sitios de adsorción son equivalentes.

Las moléculas de adsorbato se adsorben en sitios específicos y no pueden ocupar más de un sitio por molécula (adsorción monomolecular).

El proceso de adsorción alcanza un equilibrio en el cual la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción.

La adsorción es un proceso reversible y no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Mientras que (FM) respalda la heterogeneidad de la superficie y supone que la adsorción ocurre en sitios con diferente energía de adsorción (Alshameri, et al., 2019). A diferencia de Langmuir, el modelo de Freundlich no asume una capacidad máxima de adsorción y se basa en la suposición de que la intensidad de la adsorción disminuye a medida que se aumenta la concentración de adsorbato.

(Georgiana A. Moldoveanu, 2012) ha informado hallazgos recientes en donde se puede recuperar las REE con arcillas (Silicas), mediante un mecanismo de intercambio catiónico durante la lixiviación en soluciones de sales monovalentes en condiciones ambientales, determinando que la lixiviación de las arcillas se controla mediante la difusión de lixivante a través de las capas porosas de la arcilla. También observo que la adsorción/recuperación de las REE son independientes del pH debido al intercambio catiónico, informando que, en pH ácidos y casi neutros, los óxidos de Fe contribuyen a la mejora de la absorción de REE. Las especies principales de REE, los complejos de hidróxido se vuelven predominantes a pH básico. Además, los lantánidos de sulfato en los sistemas de sulfato son importantes a pH ácido y casi neutro (Cetiner y Xiong, 2008 y Moldoveanu y Papangelakis, 2013).

Hallazgos recientes (Moldoveanu y Papangelakis, 2013), informaron que el aumento del pH de lixiviación de REE por encima de 5 condujo a una disminución en los niveles de extracción.

(Georgiana A. Moldoveanu, 2012) también, informo que las relaciones de intercambio catiónico son independientes del pH y de la temperatura, siendo lo contrario para los procesos de quimisorción, los cuales son endotérmicos y ocurren preferentemente a pH altos, reportando que las especies químico sorbidas sólo se pueden liberar a través de lixiviaciones ácidas más agresivas y de manera no selectiva, la esmectita presenta una mayor afinidad con los lantanos pesados teniendo una mayor adsorción de estos elementos, y una baja adsorción con los lantanos ligeros, debido a la contracción de los radios iónicos de las REE van de ligero a pesado. se dedujo que el proceso de desorción debe presentar una tendencia similar con las REE pesadas más difíciles de separar que las REE ligeras.

(Georgiana A. Moldoveanu, 2012) realizó la adsorción selectiva en minerales arcillosos y los comparo con su energía de hidratación en lugar del radio iónico no hidratados.

Observando que el intercambio catiónico ocurre dentro de la partícula de arcilla, en los sitios de carga negativa permanente y se considera el mecanismo de sorción predominante a niveles iónicos relativamente bajos, fuerza y pH ácido/casi neutro.

Por el contrario, las reacciones de complejación superficial que tienen lugar en la superficie/bordes dependen del pH y conducen a una quimisorción permanente. La selectividad del intercambio catiónico está determinada por dos factores principales: (a) el ΔH relativo de los iones, y (b) un factor entrópico/estérico, debido a que los cationes trivalentes, para este proceso de extracción de REE se tuvieron que equilibrar 3 sitios con carga negativa para mantener una esfera hidratada, presentando resultados de los iones adsorbidos con las arcillas mediante lixiviaciones con sulfato y soluciones de electrolitos de cloruro de cationes monovalentes (Li, Na, Cs, y NH_4). Se determinó que la eficiencia de lixiviación a 25 °C siguió el orden $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ tanto para sulfato como para sistemas de cloruro, con sales basadas en Cs y NH_4 que alcanzan entre el 80% y el 90% de recuperación.

(Mihaljevič, Ettler, Hradil, Šebek, & Strnad, 2006) observe que la Sorción en la superficie de la montmorillonita depende del pH Y ocurre en los planes basales

permanentemente cargados negativamente y mediante complejación de hidroxilo en los grupos de la superficie. Demostrando que en la recuperación de REE se da mejor en medios ácidos y dependiendo principalmente de tipo de bentonita (composición) registrando que dependiendo el tiempo de contacto que este la bentonita con la solución, la bentonita se llega a disolver con el paso del tiempo.

Los REE se extraen de la bentonita mediante la desorción del complejo de intercambio y en menor medida mediante el efecto de la disolución de las propias bentonitas. (Coppin et al., 2002). Además, la velocidad de disolución es mucho menor que la de los procesos de sorción y desorción (Baeyens y Bradbury, 1997).

(Mihaljevič, Ettler, Hradil, Šebek, & Strnad, 2006) reporta que de igual modo las bentonitas con baja fuerza iónica probablemente impliquen una desorción preferencial a las HREE menos complejados en comparación con LREE, y la disolución de bentonitas ocurre en dependencia del iónico y la fuerza de la solución utilizada.

(van der Watt & Waanders, 2012) demostrado la viabilidad de eliminación de REE de sistemas acuosos con el uso de arcillas bentonita, al utilizar este método los metales pesados y las REE se pueden liberar de la arcilla bentonítica para producir bentonitas reutilizables, siendo este un proceso sostenible, rentable y respetuoso con el medio ambiente. Al examinar la cinética de la adsorción de elementos de REE a partir de arcilla bentonita, se determinó la idoneidad de los diferentes modelos cinéticos de adsorción, los modelos de desorción más utilizados incluyen de orden cero, de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, las arcillas con composición de sílice, son minerales con alta área superficial y alta capacidad de adsorción, debido que la bentonita es una arcilla de silicato, el proceso de desorción posiblemente puede representarse mediante una cinética de pseudo segundo orden.

Modelos Cinéticos de Adsorción:

Los modelos cinéticos de adsorción describen cómo varía la cantidad de adsorbato en el adsorbente con el tiempo durante el proceso de adsorción. Estos modelos

proporcionan información sobre la velocidad a la que ocurre la adsorción y los mecanismos involucrados. Existen varios modelos cinéticos, pero los más utilizados son:

1. Modelo de Primer Orden (Modelo de Lagergren):

Este es uno de los modelos cinéticos más simples y describe la tasa de adsorción en función de la cantidad de adsorbato que aún queda disponible en la solución. (Lagergren, 1898)

La ecuación cinética de primer orden se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q)$$

donde:

- q es la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t (mol/g).
- q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mol/g).
- k_1 es la constante de velocidad de adsorción de primer orden (min^{-1})

La solución de esta ecuación es:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Este modelo es adecuado cuando la velocidad de adsorción disminuye rápidamente al inicio y se estabiliza con el tiempo. Sin embargo, no siempre es adecuado para sistemas complejos o cuando se observan comportamientos no lineales.

2. Modelo de Segundo Orden (Modelo de pseudo-segundo orden):

El modelo de segundo orden asume que la velocidad de adsorción depende de la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo, y es más adecuado para sistemas donde las reacciones de adsorción son controladas por la difusión o donde las moléculas adsorbidas pueden interactuar entre sí. (Ho, 1999)

La ecuación cinética de segundo orden es:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

donde:

- k_2 es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mol·min).
- El término $(q_e - q)$ refleja el cambio en la cantidad de adsorbato disponible en la superficie.

La solución de esta ecuación es:

$$\frac{1}{dt} = \frac{1}{de} + k_2 t$$

Este modelo es más adecuado para sistemas donde la adsorción sigue un comportamiento más complejo y permite describir bien la adsorción cuando la concentración de adsorbato es baja.

3. Modelo de Difusión Intrapartícula:

En algunos sistemas, la difusión del adsorbato a través de las partículas del adsorbente es el paso limitante en la adsorción. Este modelo describe cómo el adsorbato se difunde desde la solución hacia el interior de las partículas del adsorbente.

La ecuación de difusión intrapartícula es:

$$\frac{dq}{dt} = k_d(q_e - q)$$

donde k_d es la constante de difusión intrapartícula. Este modelo se utiliza para describir sistemas donde el proceso de difusión es el factor limitante, como en adsorbentes de poros pequeños.

4. Modelo de Elovich:

Este modelo es útil cuando hay una superficie heterogénea y se puede observar un cambio en la energía de adsorción a medida que las moléculas adsorbidas interactúan. (Freundlich, 1906)

La ecuación es:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta t + 1)$$

donde:

- α y β son constantes relacionadas con la actividad de adsorción.
- t es el tiempo.

Este modelo es adecuado para situaciones donde las tasas de adsorción no siguen una cinética simple de primer o segundo orden.

Modelos de Desorción:

El **modelo de desorción** describe cómo el adsorbato se libera del adsorbente cuando las condiciones cambian, por ejemplo, cuando se reduce la presión o se aumenta la temperatura. La desorción es el proceso inverso de la adsorción y también tiene modelos cinéticos asociados.

1. Modelo de Desorción de Primer Orden:

El modelo de desorción de primer orden asume que la desorción depende de la cantidad de adsorbato que está en el adsorbente. Su ecuación es similar a la de adsorción de primer orden:

$$\frac{dq}{dt} = K_d(q)$$

donde:

- K_d es la constante de desorción (min^{-1})
- q es la cantidad de adsorbato en el adsorbente en el tiempo t .

La solución de esta ecuación es:

$$qt = q_0 e^{-k_d t}$$

Este modelo describe un proceso de desorción en el que la cantidad de adsorbato en el adsorbente disminuye exponencialmente con el tiempo.

2. Modelo de Desorción de Segundo Orden (Pseudo-segundo orden):

Al igual que en el proceso de adsorción, el modelo de desorción de segundo orden se puede aplicar cuando la desorción está controlada por la interacción entre las moléculas de adsorbato. La ecuación es:

$$\frac{dq}{dt} = k_d(q_0 - q)^2$$

donde:

- q_0 es la cantidad inicial de adsorbato en el adsorbente.
- k_d es la constante de desorción de segundo orden.

Este modelo es útil para sistemas donde la desorción ocurre de manera más compleja debido a interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

3. Modelo de Desorción de Difusión Intrapartícula:

Este modelo se utiliza cuando la desorción está controlada por la difusión del adsorbato fuera del adsorbente, es decir, cuando las moléculas deben difundir desde el interior de los poros del adsorbente hacia la fase líquida o gaseosa.

La ecuación para este modelo es similar a la de difusión intrapartícula en adsorción:

$$\frac{dq}{dt} = k_d(q_0 - q)$$

Este modelo es más relevante para sistemas donde la difusión es el factor limitante durante la desorción.

(van der Watt & Waanders, 2012) realizó un experimento de desorción de la arcilla bentonita, donde se usó ácido sulfúrico y clorhídrico como agentes lixiviantes para lixiviar REE de la arcilla bentonita cargada. En donde se estudió en un rango de pH de 1.5 a 7 para observar el comportamiento de la desorción de REE de la arcilla. La muestra de arcilla se lixivió a 25°C durante 60 minutos, pasado los tiempos se filtraron las mezclas. Posteriormente se utilizó ácido sulfúrico como lixivante para estudiar la desorción dependiente del tiempo de REE. El experimento se realizó a un valor de pH de 3. La mezcla de suspensión se lixivió a 25°C durante un período de 180 minutos.

Se determinó que las arcillas silíceas siguen una cinética de pseudo de segundo orden, de igual manera se establece que elementos REE como Nd, Sm y Dy se eliminan selectivamente ocupando grupos de especie metálica de Fe, Mg y Mn en valores de pH de 3.

Se observó que la adsorción en la esfera externa puede ocurrir a valores de pH tan bajos como 3,0, y que la adsorción en la esfera interna ocurrió predominantemente en condiciones básicas fuertes.

(S.Chegruche, A.Mellah, & S.Telmoune, 1997) realizó un estudio para la remoción de lantanos en medios acuosos con la ayuda de la bentonita natural, en donde

observar el efecto de la temperatura en Langmuir e Isotermas de adsorción de Freundlich. La experimentación se realizó con arcilla bentonita con un pH de 6 con un mayor contenido de montmorillonita, sometida a una solución de 200 ml de lantano y se esperó a que alcanzara un equilibrio tomando muestras de isoterma en distintas temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C Y 50°C.

Las isotermas de adsorción de equilibrio obtenida en las diferentes temperaturas, se observaron que la capacidad de adsorción aumenta en función de la concentración de lantano en 20 y 30 °C, pero no alcanza el valor máximo cuando la concentración supera los mg*g/l sin embargo al subir la temperatura a los 50°C la absorción de lantano cae bruscamente.

Esto podría explicarse por el hecho de que el aumento concentración de lantano en la solución acuosa puede dificultar la adsorción en la superficie de la bentonita. Las soluciones más concentradas no tienen ningún efecto sobre la cantidad de lantano absorbido, lo que indica que la capacidad total de adsorción de la superficie de soporte es alcanzada en tales condiciones. Esto corresponde a una saturación progresiva de sitios vacantes en el soporte de la superficie (Giles et al., 1974). Además, este fenómeno es más evidente para concentración de lantano en la solución superior a 150 mg.l-L Una posible explicación de tal fenómeno es que la adsorción se ve obstaculizada por aumentando la temperatura y que la desorción se vuelve predominante. Esto sugiere que una adsorción es esencialmente física sin excluir el intercambio iónico.

Este efecto es más pronunciado cuando las soluciones están concentradas y saturadas, probablemente esto se deba al hecho de la fijación de los lantanos mediante el intercambio iónico que se vuelve predominante, particularmente en el exterior de la superficie de las partículas de la arcilla. Conduciendo a la obstaculización de los poros de la arcilla evitando la accesibilidad de la superficie interna. La obstaculización de los poros es un fenómeno muy frecuente que se produce principalmente cuando el gradiente de concentración es relativamente alto en torno de la capacidad límite de la superficie de apoyo.

(S.Chegruche, A.Mellah, & S.Telmoune, 1997) observo que para el fenómeno de la adsorción el modelo que se usa principalmente es el modelo de Langmuir lo que nos dice que la adsorción ocurre uniformemente en la parte activa de la superficie y cuando una molécula se adsorbe en un sitio este ya no puede adsorber otra molécula, de igual manera observo que al aumentar la temperatura la eficiencia de los modelos disminuye, debido al mecanismo y a la energía de activación.

Se puede inferir que tanto la adsorción como el intercambio iónico tienen lugar a baja temperatura, mientras que solo el intercambio iónico se produce al aumentar la temperatura.

Para Langmuir la temperatura es el único factor que afecta el proceso de adsorción, al aumentar la temperatura disminuye la adsorción. La adsorción física y química e intercambio iónico, son predominantes en función del rango de concentración utilizado.

(Hernandez-Avila, et al., 2021) explica que la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es la propiedad de un sólido de adsorber cationes de la fase líquida, intercambiándolos por una cantidad equivalente de otros cationes. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la medida de los equilibrios de adsorción de aniones. Los cationes retenidos en las arcillas pueden ser sustituidos por otros cationes; por lo tanto, son intercambiables.

Hay muchos materiales que pueden realizar el intercambio iónico, pero las arcillas naturales han presentado un mayor interés debido a que son más baratas a comparación con los materiales sintéticos y orgánicos.

Para el tratamiento de metales pesados en aguas residuales depende de diferentes factores, por lo que el intercambio iónico tiene una gran importancia debido a que se utilizan minerales naturales y son de bajo costo. Donde (Hernandez-Avila, et al., 2021) determinaron algunos factores que afectan el intercambio iónico como lo es el pH, la temperatura, el tiempo de contacto (mineral con la solución de metales pesados), tamaño de partícula de la arcilla, naturaleza de los cationes (Tamaño,

carga iónica, forma y concentración), iones asociados con los cationes en la solución, solvente y selectividad el material, así como el tipo de cambio iónico.

La bentonita del estudio presento elementos como silicio, aluminio, sodio, magnesio, potasio y hierro, característicos de la bentonita, así mismo la muestra de bentonita presento mucha porosidad, siendo esencial una característica importante para el intercambio iónico.

Los resultados obtenidos según (Hernandez-Avila, et al., 2021) la bentonita presento una eficiencia del 90%, al analizarlos en DRX se encuentran fases minerales mayoritarias, como cuarzo, anortoclasa, ortoclasa, albita, berlinita y sillico aluminatos, propios de la bentonita. Asimismo, se notan signos que indican la presencia de tierras raras y metales preciosos, lo que corrobora que el intercambio de estos elementos se realizó al absorbente natural.

Mientras que (Caviedes Rubio, Muñoz Calderón, Perdomo Gualtero, Rodríguez Acosta, & Sandoval Rojas, 2015) menciona que el intercambio iónico es un proceso a través del cual los iones en la solución se transfieren a una matriz sólida que a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero con la misma carga. El intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente. Las principales ventajas de intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas (Zewail & Yousef, 2015).

(Wu, et al., 2012) menciona que la bentonita con alto contenido de esmectita consta de una lámina octaédrica, intercalada entre laminas tetraédricas, permaneciendo juntas debido a fuerzas de van der Waals. Debido a estas fuerzas débiles y la carga, debido a la deficiencia en la estructura que se equilibran con cationes intercambiables, el agua permitiendo fácilmente entre las capas, debido a que tiene una gran superficie la capacidad de intercambio catiónico y la afinidad de adsorción de iones orgánicos e inorgánicos la bentonita se considera un candidato para la eliminación de residuos de metales pesados.

(Wu, et al., 2012) de igual manera menciona que la bentonita acompañada con adsorbentes magnéticos tiene importantes aplicaciones industriales, produciendo nuevos adsorbentes para la eliminación de contaminantes en el agua. La ventaja de utilizar adsorbentes magnéticos es su gran capacidad de tratar aguas residuales en muy poco tiempo, sin producir contaminantes secundarios. Reportando que la utilización de microcápsulas magnéticas de alginato presenta una buena adsorción de iones de tierras raras.

Los principales yacimientos de REE.

Existen una gran variedad de yacimientos alrededor del mundo, pero para el estudio de esta investigación el yacimiento de estudio es de tipo (SEDEX), pero no es hasta mediados de los años 90 que se habían localizado en el occidente de México alrededor de 60 depósitos de sulfuros Masivos volcanogénicos (VMS) en su mayoría, y otros yacimientos sedimentarios exhalativos (SEDEX), encontradas en rocas del Jurásico inferior en afloramientos siliciclásticos de la Formación Huayacocotla (Cerecedo Sáenz, et al., 2018).

Las características principales de los depósitos VMS y SEDEX son poco conocidas en México. El modelo de yacimiento exhalativo sedimentario conocido por sus siglas en inglés como (SEDEX), fue propuesto por Carne y Cathro (1982). Quienes denominaron a este tipo de yacimientos como sulfuros masivos alojados en pizarras-carbonosas (SHMS). La mayoría de estos yacimientos se forman en rifts intercontinentales (Cerecedo, salinas 2023) o en márgenes continentales pasivos (Large, 1981; Werner, 1989, 1990) (LêVãnHưởng, 2014).

Por otra parte, los yacimientos sedimentarios exhalativos (SEDEX), con un alto contenido de carbón, se dividen en depósitos de metales base con acumulaciones estratiformes de metales (Cu, Pb y Zn y, de forma subordinada, Ba, Ag, Au, Fe y Mn), en forma mayoritariamente sulfuros, aunque también de sulfatos y óxidos. Estos aparecen en cantidades muy variables, desde varios cientos de millones de toneladas (Fiallos, 2020, Roldán et al., 2018, Cerecedo, et al., 2018, Jowet, 1986, Rivera 2017) (Hernández-Ávila, et al., 2013).

Como se sabe, la mayor ocurrencia de REE se encuentra en Asia, siendo de alto grado y de tipo ígneo que corresponde cerca del 80 % de los LREE, pero con bajos contenidos de HREE, debido a que los depósitos correspondientes tienen más contenido de estos elementos, y los procesos mineros y extractivos son comparativamente menos costosos (Cerecedo-Sáenz, y otros, 2018).

Principal mineral de REE en Hidalgo.

El mineral de estudio realizado proveniente del yacimiento tipo SEDEX ubicado en la zona de Molango, Hidalgo, México, se trata de un yacimiento sedimentario estratiforme, cómo lo indica su tipo, su litología se considera del tipo homogénea, y, por lo tanto, sus contenidos son similares (Hernández-Ávila, et al., 2013).

El potencial de estos yacimientos de minerales de tipo SEDEX están relacionados con el prospecto de fosforitas ubicadas en México, principalmente en Tamaulipas reportándose la presencia de un intrusivo de edad Ternaria de nefelino-foïdolititas y tierras raras realizadas en rocas precámbricas de México en el basamento Grenvilliane de Huiznopala Gneis.

Los elementos presentes en el mineral (SEDEX) estudiado son, Fe, O, Si, Dy, Gd, Ta, Ti, Eu, Pr, Sm, Tb, Th, Ho, Pd y Yb, este depósito tiene mayor concentración de tierras raras ligeras (LREE) porque los valores (en ppm) de tierras raras pesadas (HREE) son bajos para Y=32,3 y Ga=21. Por esta razón se podría inferir la presencia de minerales asociados de REE tiene la posibilidad de que su origen sea de un proteolítico gnéísico (Cerecedo-Sáenz, y otros, 2018).

Procesos de Metalurgia Extractiva

En la actualidad se han determinados nuevos procesos de extracción con los cuales se ha logrado obtener resultados efectivos en la extracción de metales preciosos, en yacimientos de bajo valor de estos metales, considerándolos como grandes volúmenes de depósitos.

Así mismo, existen distintas técnicas para tratar de recuperar las tierras raras y metales preciosos, como lo pueden ser técnicas convencionales y no convencionales, en las técnicas convencionales se encuentra la filtración por

membrana, la electrodiálisis, la ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, intercambio iónico, precipitación química, etc, (Hernandez-Avila, et al., 2021) pero su elevado costo los ha orientado a la búsqueda de métodos más baratos, amigables al medio ambiente y de fácil aplicación.

En la actualidad en México, se ha realizado una extensa investigación sobre la extracción de Elementos de Tierras Raras (REE), en la extracción de tierras raras ha habido un interés significativo en la adsorción, especiación, y distribución de esos elementos en arcillas, debido a que es más respetuosa con el medio ambiente, económicamente más sostenible y tiene un proceso de lixiviación simple, las arcillas de adsorción de iones han sido el foco de la mayoría de las investigaciones, como una fuente alternativa y el mejor ejemplo de este proceso de formación se puede encontrar en el sur de China, las arcillas de adsorción de iones representan alrededor del 35% de la producción total de REE de China (Alshameri, et al., 2019) Con experimentos desarrollados en amplios rangos de pH, concluyéndose que la mayoría de los lantánidos adsorbidos en la superficie, aparecen como simples "tierras raras de arcilla" o hidrolizados (Alshameri, et al., 2019) en distintas investigaciones se han reportado a las arcillas de adsorción de iones son un método muy favorable para la recuperación de las REE.

Geoquímica

México, tradicionalmente se ha centrado en la minería y metalurgia extractiva de metales preciosos de plata, oro y metales base desde el siglo XVI, en lo referente a minerales estratégicos como lo son las tierras raras, México se ha mantenido a la zaga por un lado por el desconocimiento de su ocurrencia y su génesis y por la ausencia de métodos de metalurgia extractiva para obtenerlos, debido a las características particulares de este tipo de menas, ya que se emplazan en rocas sedimentarias y por sus valores bajos y antaño podrían considerarse marginales. Es por ello, que, aunado al desconocimiento de la ocurrencia de estos minerales en México, no se le ha dado importancia a la recuperación de tierras raras y que son

denominados a menudo como elementos traza, sin serlo (Roldán et al., 2018; Cerecedo et al., 2018) citado por (Cerecedo Sáenz, et al., 2019).

Tierras raras

La denominación “tierras raras” se refiere a los elementos de la Tabla periódica conocidos como “lantánidos”, dividida a su vez en función de su número atómico en el “grupo cerio” (o REE ligero: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd), y el “grupo itrio” (o REE pesado: Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) y Sc, según (Voncken, 2016) esta clasificación se basa en la configuración electrostática de cada elemento de tierra rara, estas clasificaciones diferencia a las HREE de las LREE en que presentan “Electrones emparejados” en sentido de las manecillas del reloj y los electrones giran en sentido antihorario como se observa en la figura 1 “*Estados de oxidación*”. Los HREE son mucho menos abundantes que los LREE.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		(2)	(2)		2	2			(2)	(2)		(2)	2	
<u>3</u>														
	4	4	(4)					4	(4)					

Figura 1. Estados de oxidación entre paréntesis los inestables y los estados de oxidación más comunes están subrayados (Voncken, 2016).

El grupo de los lantanos presenta un llamado contracción de lantanos. Este fenómeno es de gran importancia debido a que el grupo de los lantánidos presenta una disminución progresiva de los radios atómicos al aumentar el número atómico como se muestra en la Figura 2, los electrones de valencia siempre protegen de forma imperfecta de la carga nuclear. Resultando en el aumento de la carga nuclear efectiva de los elementos, cuando se mueven de izquierda a derecha en fila en un sistema periódico, en la Figura 3 se observa la eficiencia de los radios iónicos.

Los lantánidos presentan contracción de los radios atómico e iónico, debido al blindaje imperfecto de los orbitales f de valencia. Los elementos en esta serie, el efecto es más pronunciado que en otras filas de la tabla periódica. Porque los orbitales 4f tienen un tamaño limitado, el tamaño de los iones lantánidos está definido por su orbitales 5s y 5p (Platt 2012).

Mientras que la energía de unión de un electrón a su núcleo es proporcional a su masa, por lo que los electrones de los lantánidos están unidos más fuertemente y, por tanto, el tamaño iónico es reducido más fuertemente de lo que se esperaría debido al aumento de la carga nuclear y penetración orbital 4 (Platt 2012).

Debido a la extensión restringida de los orbitales 4f, no pueden superponerse con orbitales circundantes de otros componentes. Esto significa que el enlace covalente para los lantánidos sus estados de oxidación normales prácticamente no ocurren. Por lo tanto, en general, los lantánidos están unidos mediante interacciones iónicas/electrostáticas (Platt 2012).

Element atomic number	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64
2 ⁺ ions						1.22	1.17	
3 ⁺ ions	1.032	1.01	0.99	0.983	0.97	0.958	0.947	0.938
4 ⁺ ions		0.87	0.85					

Element atomic number	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
2 ⁺ ions					1.03	1.02	
3 ⁺ ions	0.923	0.912	0.901	0.890	0.880	0.868	0.861
4 ⁺ ions							

Figura 2. Radios iónicos de los lantanos.

Valores que presentan en Å (Voncken, 2016)

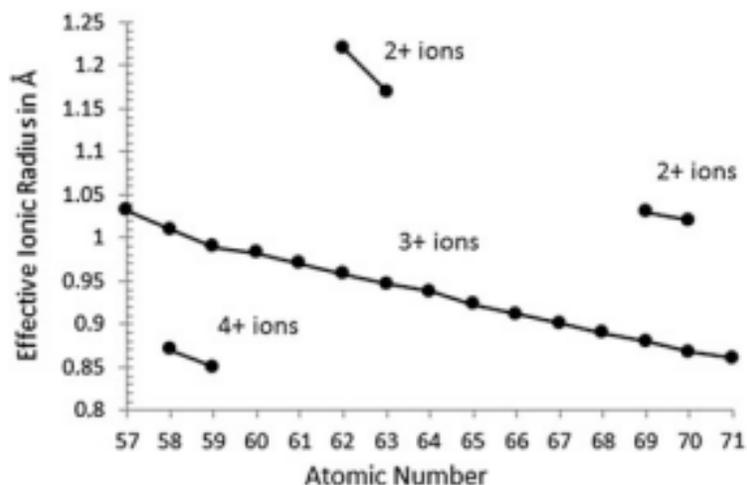


Figura 3. El siguiente sistema nos muestra la eficiencia de los radios iónicos de lantanos, que decrece de izquierda a derecha debido al efecto de Contracción de radio iónico debido a la baja carga nuclear efectiva como lo explica. (Voncken, 2016.).

(van der Watt & Waanders, 2012) nos dice que los elementos ligeros de tierras raras (LREE) están asociados predominantemente con monacita y los elementos pesados de tierras raras (HREE) están asociados principalmente con xenotima.

En realidad, el término "tierras raras" es inapropiado, porque estos elementos son más abundantes en la corteza terrestre que la plata, el oro o los metales del grupo del platino y forman parte de más de 200 minerales formados (Cotton, 2006) (Georgiana A. Moldoveanu, 2012) este tipo de elementos no se encuentran naturalmente en forma metálica, sino, mezclados y dispersos en distintos minerales siendo difíciles de separar entre sí, debido a las propiedades físico-químicas muy similares que presentan. Las REE se encuentran en muchos minerales, pero las principales fuentes en donde se encuentran son en los carbonatos, los fosfatos y arcillas de adsorción de iones.

Las fuentes de carbonatos y fosfatos, a pesar de ser de alta ley, son asociado con elevados costos de recuperación debido a la dificultad en la minería, separación y necesidad de condiciones agresivas para solubilizar las REE (Georgiana A. Moldoveanu, 2012).

Aunque los depósitos de arcilla de adsorción de iones son sustancialmente de menor grado que otros tipos de fuentes de lantánidos, el grado más bajo se compensa en gran medida por la facilidad de extracción y procesamiento, los costos y el muy bajo contenido de elementos radiactivos.

Estos depósitos se extraen mediante métodos a cielo abierto y un proceso de lixiviación simple utilizando soluciones monovalentes.

Aplicaciones

(Balaram, 2019) nos menciona que hace más de tres décadas ha habido un incremento en la aplicación de REE y sus aleaciones en diversos dispositivos tecnológicos, como memorias de ordenadores, DVD, superconductores, aditivos de vidrios, materiales fluorescentes, fosfatos, agentes aglutinantes, paneles solares e imanes por resonancia magnética, etc. Los elementos de REE son utilizados en distintas áreas del mundo, como lo son en el área electrónica, de manufactura, ciencia médica, tecnología, energía renovable, en la agricultura etc.

(Wang, 1996) nos reporta que desde 1990 el consumo de las REE ha aumentado un 18.9% hasta la fecha, siendo china el mejor consumidor de las REE.

Capítulo 3 Materiales y Métodos.

El siguiente capítulo nos muestra en general los materiales y métodos utilizados durante el proceso de lixiviación, intercambio catiónico y caracterización.

La caracterización de una muestra mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente como está constituida una muestra, desde su composición química, estructura, textura, propiedades mecánicas y transformaciones que sufre cada material.

Difracción de rayos x (DRX).

La técnica de difracción de rayos X nos proporciona información tanto cuantitativa como cualitativa, donde nos proporciona el tipo de sistema cristalino de la muestra, los distintos minerales presentes, composición aproximada, tamaño de partícula, su orientación, etc., la técnica presenta una gran versatilidad para el análisis de muestra, mientras estas sean conductoras.

Datos del equipo y condiciones de trabajo

- Modelo BRUKER (D2 PHASER como se observa en la Figura 4).
- Haz de electrones de alta energía Cu-Ka.
- Energía de operación del equipo es de 10 mA-30Kv.



Figura 4. Equipo de DRX modelo BRUKER.

Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La microscopia electrónica de barrido o por sus siglas en inglés (SEM) Scanning Electron Microscopy, es una técnica de caracterización muy versátil para el análisis microestructural de sólidos, esta técnica nos proporciona información como lo es la morfología y topografía de la superficie del material, con esta técnica podemos realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes.

Datos del equipo y condiciones de trabajo.

- Microscopio de barrido de bajo vacío.
- Modelo JSM-IT3000 que se muestra en la Figura 5, con un alcance de 500,000 magnificaciones.
- Con un tamaño situ (spot size) de 10-2 a 10-5 ampliaciones.
- Aceleración de voltaje de 30Kv.
- Equipado con un detector de energía retro dispersiva de rayos X.
- (EDS) X-max Oxford.



Figura 5. Microscopia de barrido de bajo vacío.

ICP.

La espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), es una técnica de análisis multielemental que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica a nivel traza, además permite conocer la composición elemental de una muestra y la relación isotópica de determinados elementos.

Datos del equipo y condiciones de trabajo.

- Marca Perkin Elmer.
- Modelo Optima 8300.

Capítulo 4 Desarrollo experimental.

Localización y muestreo.

Muestreo.

Se obtuvo una muestra de 50kg proveniente del yacimiento tipo SEDEX ubicado en la zona de Molango, Hidalgo, México.

La muestra fue cuarteada y se obtuvo, aproximadamente de 1 kilogramo, para reducir el tamaño de partícula del mineral se sometió a un proceso de trituración, utilizando un quebrador de quijada, con la finalidad de obtener un tamaño de partícula pequeño.

Posteriormente se realizó un muestreo manual, que consistió en formar un círculo relleno, elaborado del mineral, para posterior dividirlo en 4 partes y tomar $\frac{1}{4}$ parte para realizar el estudio.

En la (Figura 6.) se observa una muestra representativa de 100g para cada proceso de lixiviación, mientras que en la (Figura 7) muestra la preparación general del proceso que se realizara.



Figura 6. Mineral tipo (SEDEX).

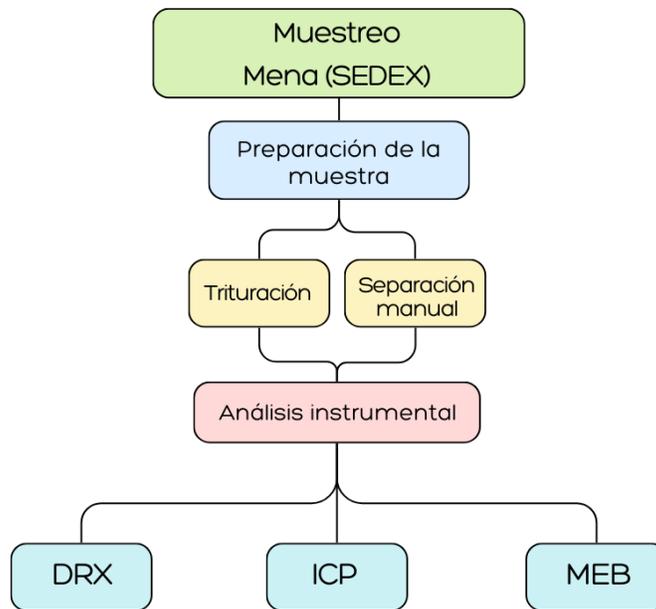


Figura 7. Preparación general.

Lixiviación.

Preparación de la muestra.

Como primer procedimiento una vez obtenida la muestra SEDEX con un tamaño de maya 200, se realizó una lixiviación acida con (H_2SO_4) ácido sulfúrico, el procedimiento consistió en:

- Utilizar 450 ml de agua del grifo.
- 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- 100 g de mineral SEDEX.
- Agitación a 750 rpm.
- Durante 3 horas.
- A condiciones ambientales de mineral de la reforma.

El proceso consistió en agregar 450 ml de agua en un reactor, para posterior agregar 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), el reactor se colocó en una parrilla de agitación, en donde se mantuvo una agitación de 750 rpm, posteriormente se vertió los 100 g de mineral en la solución y se dejó por 3 horas en agitación.

Finalizado el tiempo de agitación, el siguiente proceso fue la filtración, con la finalidad de separar los solutos como se observa en la (Figura 8.) y obtener los licores de lixiviación como se muestran en la (Figura 9.), este proceso se llevó repetitivamente hasta conseguir 8 litros de licor de lixiviación.

En la Figura 10 se presenta el proceso de lixiviación y las condiciones en las que se trabajó anteriormente mencionadas.

Este proceso de lixiviación tuvo como finalidad la precipitación del oro y la plata del mineral como también la precipitación de carbonatos mientras que en la solución se espera que solamente contenga elementos de REE.

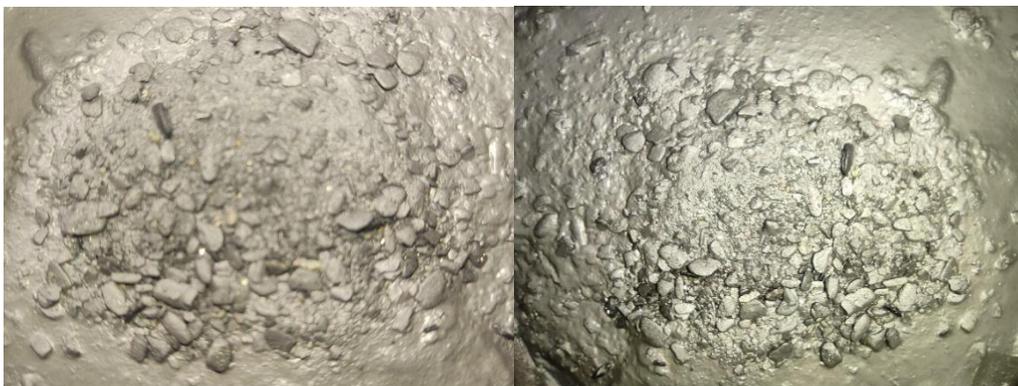


Figura 8. Solute obtenido posterior de la lixiviación.



Figura 9. Licor de lixiviación.

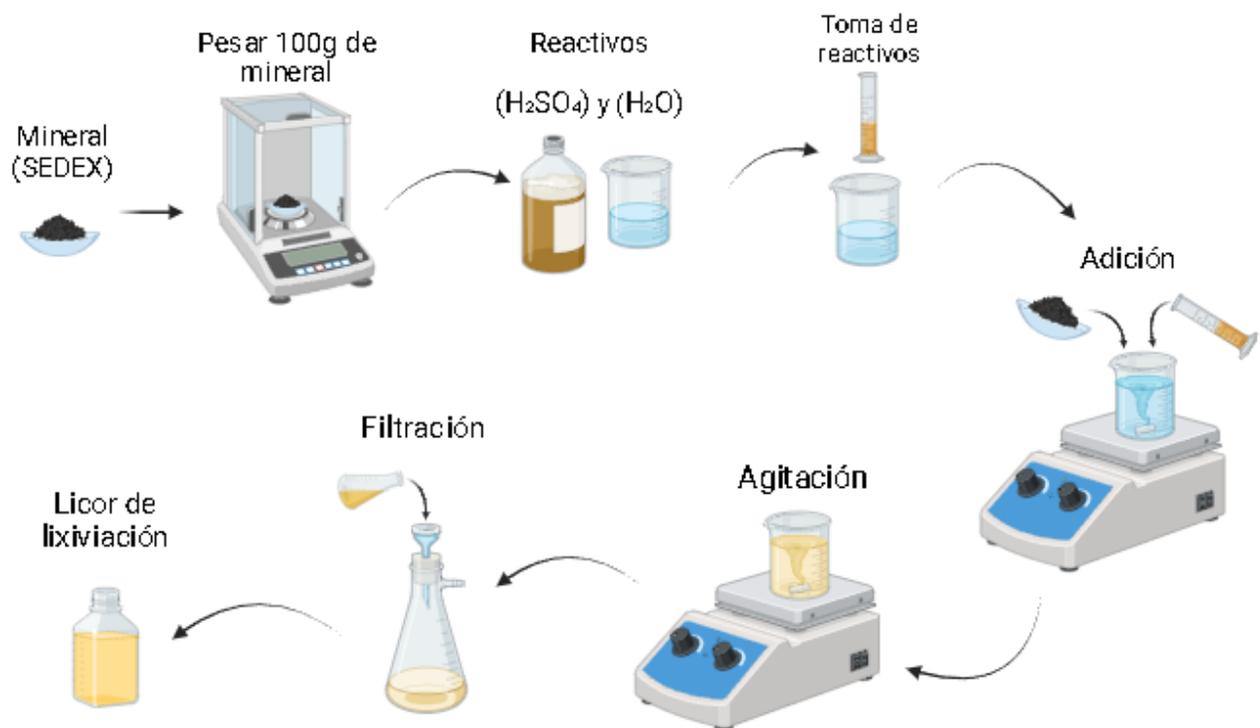


Figura 10. Proceso experimental de la lixiviación.

Intercambio Catiónico.

Como anteriormente se menciona que el proceso de intercambio catiónico consiste en un proceso en el cual los iones positivos (cationes) de una solución son intercambiados por otros iones positivos de una resina o material con carga negativa, en donde se propone la utilización de la bentonita para que se lleve a cabo este proceso y recuperar las REE.

En la Figura 11 nos muestra el proceso experimental que se llevó a cabo para la realización del intercambio catiónico y los equipos utilizados para la caracterización de los resultados,

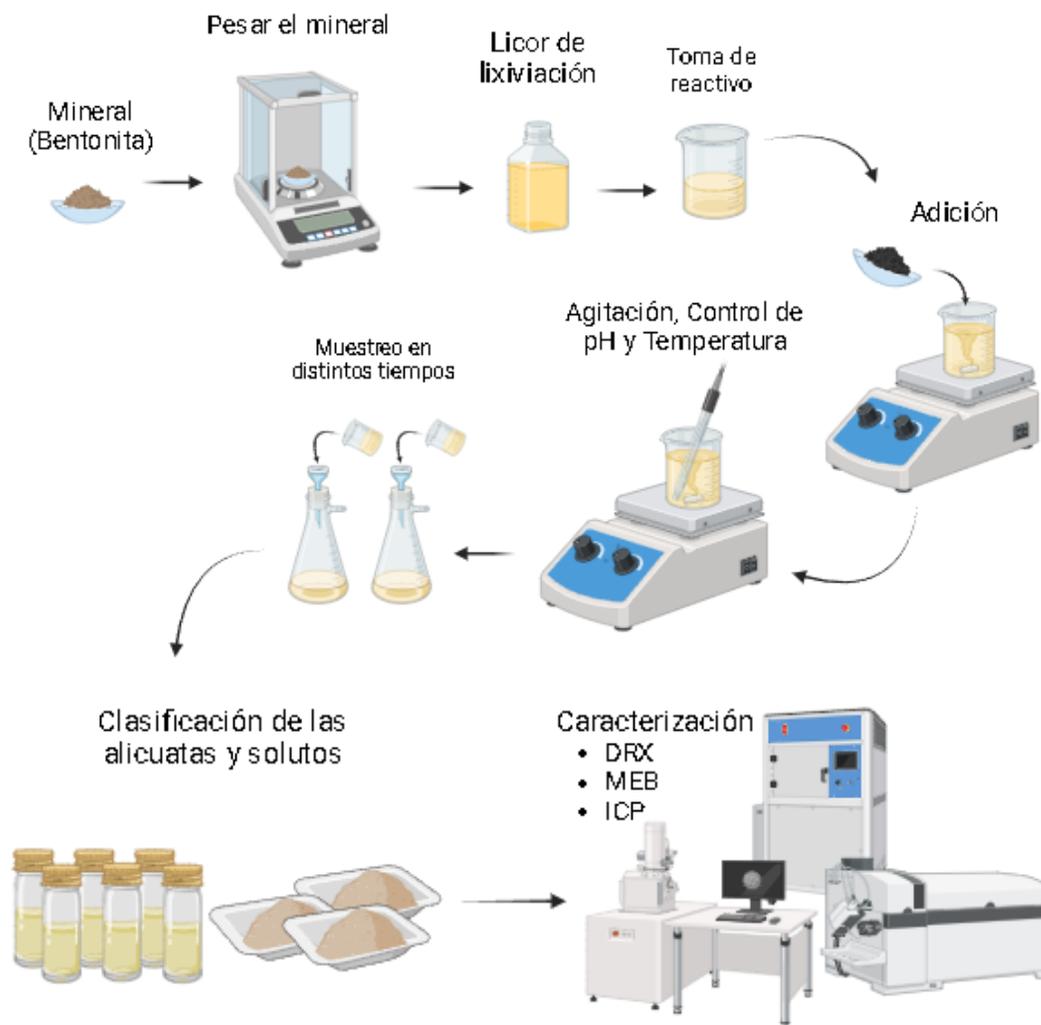


Figura 11. Proceso experimental del intercambio catiónico.

El siguiente procedimiento como lo indica la Figura 11 se realizó el intercambio catiónico en donde se ocupó el licor de lixiviación impregnado de elementos de REE y con la ayuda de la arcilla bentonita se llevó el proceso de intercambio catiónico.

Los materiales que se ocuparon para realizar el proceso fueron los siguientes:

- 500 ml de solución o licor del mineral SEDEX (Ácido sulfúrico).
- 30 g de bentonita a una maya de 400.
- Agitación magnética a 1000 rpm.
- A temperatura ambiente 25 °C a condiciones de mineral de la reforma.

- pH vario conforme a lo experimental.
- Equipos de caracterización DRX, ICP, MEB.

La Tabla 1 nos muestra los parámetros y las condiciones en las que se realizó la primera experimentación con variable de temperatura.

Tabla 1. Condiciones experimentales de la cinética de lixiviación en medio de ácido sulfúrico.

PARÁMETROS	CONDICIONES EXPERIMENTALES
Licor de lixiviación [H ₂ SO ₄] (ml)	500
Velocidad de agitación (min ⁻¹)	1000
Sistema de agitación	Magnético
Temperatura (°K)	298, 308, 313, 328, 338, 348
Presión parcial de O ₂ (atm)	1
pH	1, 2, 5, 7, 9, 11

El proceso experimental consistió en verter 500 ml de licor de lixiviación en un reactor, a una agitación de 1000 rpm para posteriormente agregar 30 g de bentonita, durante el proceso se tomaron distintas muestras en distintos tiempos, al inicio del proceso a los 20 min, 40 min, 60 min, 2 horas, 3 horas y 4 horas, cada muestra tomada se filtró por gravedad, con la finalidad de separar los solutos y el licor, para poder ser analizados posteriormente.

La experimentación siguió con un orden similar variando las condiciones de pH y temperatura.

Trabajando con pH de 2, 3, 5, 7, 9, 11, para aumentar el pH de la solución de ocupo hidróxido de sodio (NaOH) y de igual manera se tomó muestras de los experimentos en los siguientes tiempos al inicio del proceso, 20 min, 40 min, 60 min, 2 hr, 3hr y 4 hr, posteriormente se realizó otra experimentación cambiando las temperaturas con

un pH de 2 para las siguientes temperaturas de 25 °C, 35°C, 40°C, 55°C, 65°C Y 75°C, nuevamente tomando muestras en los tiempos antes mencionados.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Para llevar a cabo este análisis fue necesario preparar la muestra a -200+400 mallas (74-53 μm)⁽⁷⁰⁾ el análisis por Difracción de Rayos X se realizó con un Difractómetro BRUKER, modelo (D2 PHASER) y el cual operó bajo las siguientes condiciones de trabajo:

Radiación	Cu ($K_{\alpha 1}$)
Longitud de onda	1.54184 Å
Monocromador	Grafito
Voltaje	30 Kv
Intensidad	10 mA
Velocidad de barrido	0.02 θ /min.

Los difractogramas obtenidos fueron evaluados con la ayuda de un paquete de programas Diffract-at, el cual cuenta con un banco de datos con fichas de la Joint Comitee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (EDS).

Las muestras utilizadas para este estudio fueron las obtenidas del proceso de intercambio catiónico, las cuales fueron depositadas sobre una cinta adhesiva de grafito que posteriormente fueron recubiertas con una capa delgada de grafito para evitar interferencia de las líneas características del grafico durante el microanálisis semicuantitativo efectuado por EDS así como para mejorar la conductividad y tener mejores imágenes de las mismas.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca Jeol modelo JSM-IT300 con un alcance de 500,000 magnificaciones, un tamaño in situ (spot size) de 10^{-2} a 10^{-5} amp., con una aceleración de voltaje de 30 Kv, equipado con un detector de energía retro dispersiva de rayos X (EDS) marca Oxford. Para realizar el microanálisis semicuantitativo elemental en las muestras de análisis hasta en regiones menores a 0.5 micrómetros y con el alcance adicional de poder observar muestras húmedas.

Las actividades realizadas para este estudio fueron: una vez preparada la muestra se procedió a observarlas en el MEB a diferentes magnificaciones con el propósito de determinar que en la estructura inicial del material bentonítico presente adiciones de elementos de tierras raras, así mismo se tomaron diversos microanálisis puntuales y por zona con ayuda del EDS, para poder identificar la presencia de estos elementos.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

La cuantificación de elementos contenidos en el material de estudio se realizó mediante Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), con un equipo marca Perkin Elmer modelo OptimaTM 8300; Es un ICP-OES de doble haz.

Para dicho análisis se pesaron 30 g de muestra (Bentonita) colocándola en un crisol, posterior en un reactor se adiciono 500 ml de la solución preñada, con una agitación

de 1000 rpm, (las condiciones de muestreo se especificaron al inicio de este capítulo).

Las muestras obtenidas se prepararon con la ayuda de una macro pipeta tomando 1 ml de la muestra y aforándola a 10 ml con agua desionizada, con la finalidad de reducir la mayor cantidad de sodio en las soluciones y facilitar las lecturas de los elementos presentes en cada muestra., utilizando patrones comerciales certificados, se calibró el equipo con los estándares y se realizó la lectura de los siguientes elementos: La, Ce, Pr, Nd Pm, Sm, Eu, Gd, Y, Tb, Dy. Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc., cuyos resultados se presentan en el siguiente capítulo.

Capítulo 5 Resultado y discusión.

En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos previamente del material bentonítico y el licor de lixiviación sin intercambio catiónico, como también se discute sobre la experimentación y los fenómenos presentes posterior a la experimentación, de igual manera se muestran los resultados obtenidos ocupando equipos de caracterización como (DRX, ICP Y MEB) así mismo se discute sobre los resultados obtenidos en las diferentes experimentaciones.

Caracterización de la bentonita antes del intercambio catiónico.

Caracterización por difracción de rayos X (DRX).

Previamente antes de analizar el comportamiento y la eficiencia de los procesos se estudió y se caracterizó la arcilla la cual se ocupó para realizar el intercambio catiónico.

La arcilla estudiada fue bentónica sódica, al realizar el análisis preliminar de la bentonita anteriormente pasada por una maya 400, con la finalidad de obtener un área superficial más grande.

Las condiciones en las que se corrió la muestra fueron con un haz de electrones de alta energía Cu-Ka con energía de operación del equipo es de 10 mA-30Kv y el barrido se llevó a cabo por 14 minutos.

Al realizar el análisis correspondiente de la Figura 12 se identificaron 29 picos y al indexarlos encontramos los PDF de cada grupo, la Montmorillonita cuyo PDF es [96-901-0959] presenta un sistema cristalino monoclinico, con un parámetro de red de ($a= 5.170 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d=3.10$), de igual manera se encontró otro grupo presente la Heulandite – Na cuyo PDF es [96-900-1618] un sistema cristalino monoclinico, con un parámetro de red de ($a=17.7670 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d=4.29$) de igual manera existe otro grupo presente llamado Albite cuyo PDF es [96-900-0529] con un sistema cristalino triclinico (anorthic), con un parámetro de red de ($a=8.2296 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=3.3$).

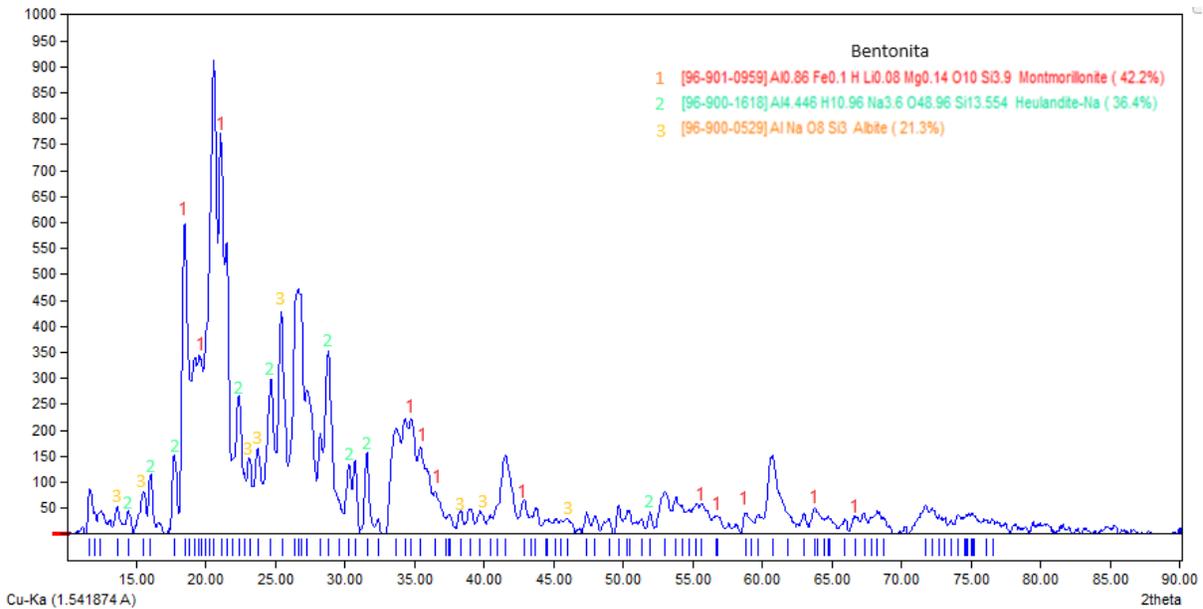


Figura 12. Difractograma DRX del mineral bentonítico.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 1, donde “k” es una constante de forma con un valor de 1, “λ” representa la longitud de onda de los rayos X (1.54181 Å), “FWHM” es el ancho promedio del pico experimental y θ es el ángulo de incidencia.

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 1. Ecuación de Scherrer.

La ecuación 1 se aplicó en todos los patrones de difracción para obtener el tamaño de cristal de cada fase presente, como se muestra en las tablas (2, 3 y 4).

Tabla 2. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita antes del intercambio catiónico. [96-901-0959].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 θ	Cos (θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.22405	21.06	0.9832	6.9997
2	83.5874	0.60971	18.44	0.9871	2.5620
3	59.9241	0.57573	19.61	0.9854	2.7178
4	48.091	0.52936	34.64	0.9547	3.0511
Tamaño de cristal promedio: 3.8326 (nm)					

Tabla 3. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita antes del intercambio catiónico. [96-900-1618].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 θ	Cos (θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.45217	28.72	0.9688	3.5199
2	94.409	0.40598	24.75	0.9768	3.8882
3	85.0928	0.29239	22.42	0.9809	5.3759
4	69.5643	0.32993	31.63	0.9621	4.8572
Tamaño de cristal promedio: 4.4103 (nm)					

Tabla 4. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita antes del intercambio catiónico. [96-156-0529].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 θ	Cos (θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.38966	25.52	0.9753	4.0572
2	58.5856	0.30569	23.68	0.9787	5.1536
3	57.5958	0.27468	23.1	0.9798	5.7294
4	50	0.29093	15.63	0.9907	5.3495
Tamaño de cristal promedio: 5.0724 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a una fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 13, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita sin intercambio catiónico, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 53% - 12%, y la fase con mayor cristalinidad es la montmorillonita con un 52.23% y un tamaño de cristal de 3.8326 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.8 - 5 nm.

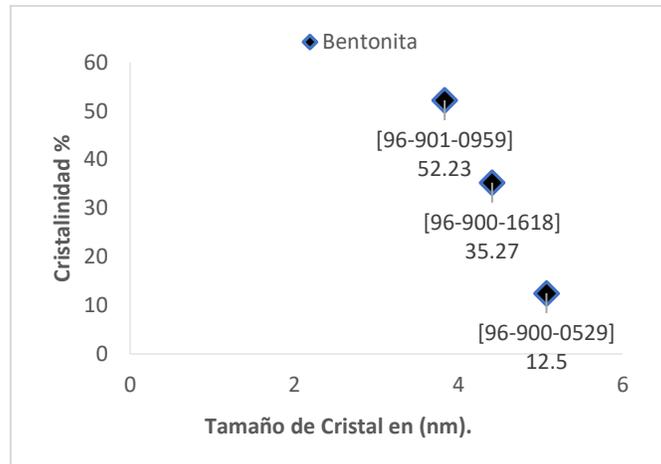


Figura 13. Cristalinidad de las fases reconocidas de la Bentonita.

Caracterización por SEM.

En la Figura 14, se puede apreciar una imagen de una partícula de bentonita a -400 mallas las cuales se analizaron por SEM – EDS X, en donde se puede observar la presencia de elementos mayoritarios de silicio, aluminio, sodio, magnesio, potasio, hierro, característica de una bentonita Figura 14 (a); así mismo se muestran la microfotografía a detalle de la partícula de la bentonita donde se puede ver una gran porosidad de las partículas, representada en esta imagen y que pueden ser, en esencia una de las características más importantes para que se lleve a cabo el intercambio iónico, además del tamaño de partícula que ofrece una gran área superficial, figura 14b.

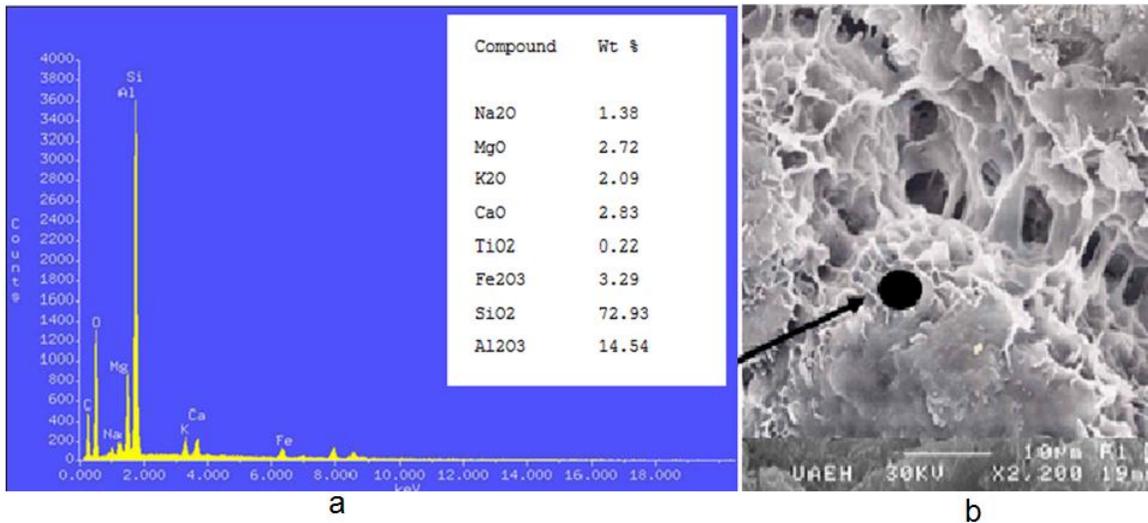


Figura 14. Microfotografía de la bentonita sódica – 400 mallas a) resultado del microanálisis general SEM-EDS, b) Imagen general, 2200X, SEM.

Caracterización por ICP de la solución inicial.

Para que se pudiera realizar el estudio preliminar a la muestra del licor de lixiviación, se rectificó que no presentara sólidos en la solución para evitar daños en el equipo, como evitar que las lecturas no sean las correctas.

Para la preparación de los estándares se trabajó con concentraciones de tierras raras ya conocidas de 10 (Ppm), 8 (Ppm), 6 (Ppm), 4 (Ppm), 2 (Ppm) y agua de referencia, estos estándares nos ayudan a conocer con certeza la concentración de las REE en la solución.

El estudio y análisis del licor de lixiviación se hizo con la finalidad de determinar la cantidad de partes por millón de los elementos de tierras raras presentes en el licor de lixiviación.

Como se puede observar en la tabla 5 y en la Figura 15, si hay presencia de tierras raras en la solución, por lo tanto, esperamos obtener la incorporación de estos elementos después del intercambio catiónico en nuestro mineral bentonítico.

Observando que el elemento más abundante en la solución es el Gadolinio (Gd), seguido del Torio (Th) y los elementos que no se presentan en la solución son el Disprosio (Dy) y el praseodimio (Pr).

Por consiguiente, el proceso de lixiviación previo resulto ser eficiente para la obtención de estos elementos, en comparación con otros métodos existentes de recuperación los cuales requieren que las partes por millón de REE sean de una cantidad considerable, sin embargo, este proceso resulta muy eficiente debido a que recupera las REE en bajas concentraciones.

Tabla 5. Contenido de tierras raras presentes en el licor de lixiviación.

Elementos	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Th	Tm	Y	Yb
Concentración por millón (Ppm)	0.4	0	2.5	0.1	8.2	0.3	0.3	0.1	0.8	0	1.7	1.9	0.3	5.8	0.9	1.4	0.1

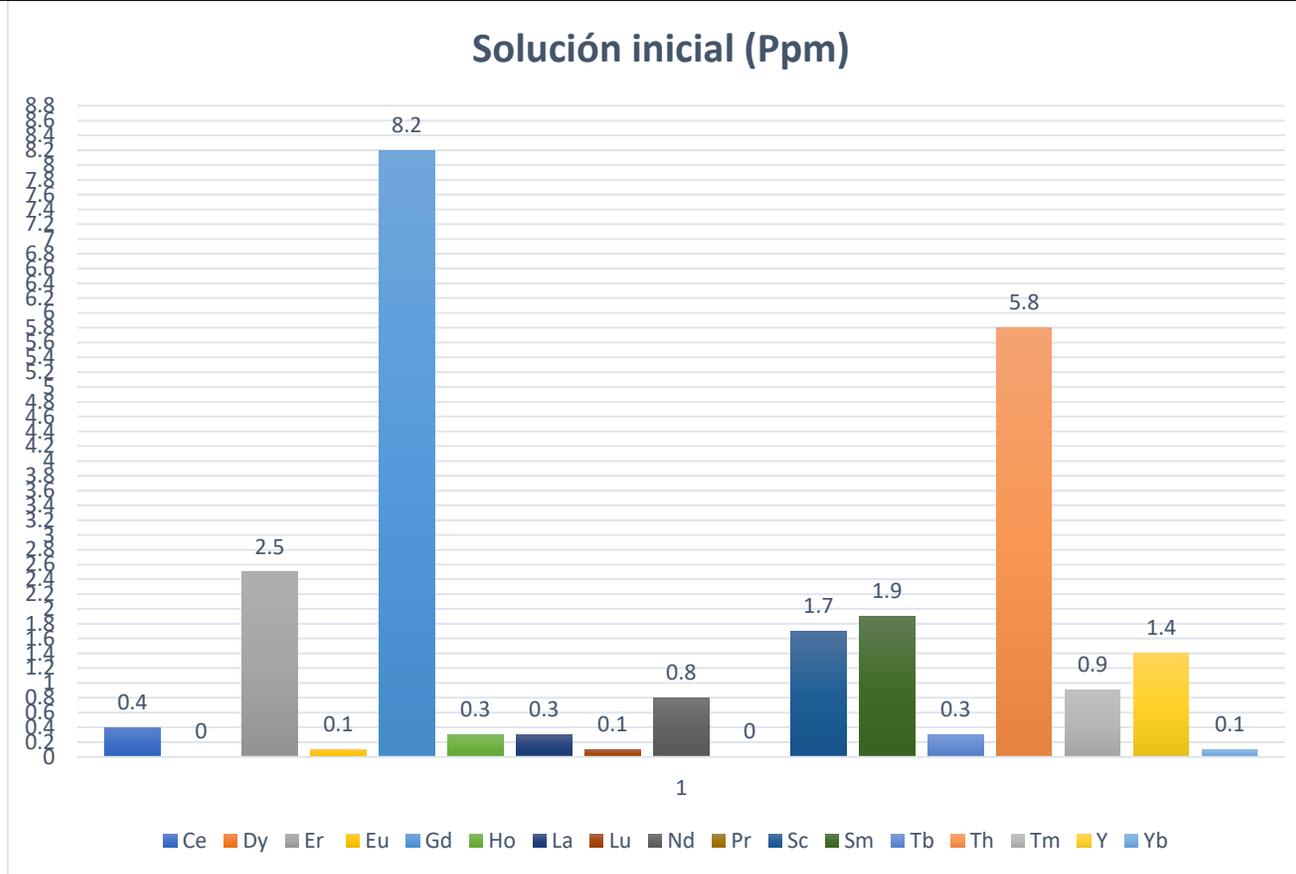


Figura 15. Ppm de los elementos (REE) del licor de lixiviación.

Intercambio catiónico

El proceso de intercambio catiónico se llevó a cabo con variación de pH en rangos de 1 a 11 a temperatura ambiente (25°C), y tomando alícuotas a los tiempos de 0, 20, 40, 60, 120, 180 y 240 minutos. A continuación, se presentan los resultados correspondientes para cada experimentación con variación de pH, para determinar la eficiencia de cada proceso, de igual modo observar los distintos fenómenos físicos que pudieran ocurrir durante cada proceso.

pH 1 a 25°C.

Para la primera experimentación no presento cambios muy notables a simple vista ya que el mineral permanecía con su color característico, sin embargo, durante el proceso de experimentación se observó que en los procesos que se iban a llevar a cabo eran de tipo exotérmicos, durante los primeros 20 min hasta que el proceso se estabilizara este fenómeno se hizo presente.

En la Figuras 16 se muestra el procedimiento que se llevó a cabo durante la experimentación, observando que durante estas condiciones no hubo cambios notables a simple vista en la Figura 16 (a, nos muestra el proceso de agitación del licor de lixiviación con el mineral incorporado, mientras que en la figura 16 (b y c) representa el proceso de filtración.



Figura 16. Proceso experimental con pH de 1 a 25 °C.

pH 2 a 25°C.

En la Figura 17 (a) se puede observar la incorporación del mineral al licor de lixiviación, en donde a simple vista no se observa un cambio muy significativo sino, únicamente presente un incremento en el volumen del mineral bentonítico.

En la figura 17 (b) nos muestra el soluto seco obtenido posterior a la filtración, en donde observamos que en la parte superficial del mineral la aparición de pequeñas partículas suspendidas en el mineral, lo que nos puede llegar a indicar la incorporación de pequeñas partículas de REE que se aglomeraron únicamente en la superficie.



Figura 17. Proceso experimental pH 2 a 25 °C.

pH 5 a 25°C.

La Figura 18 nos muestra un conjunto de imágenes, en donde podemos observar la evolución del proceso experimental, la figura 18. (a) podemos apreciar un cambio de coloración debido al incremento de pH, provocando un proceso de formación de complejos de tierras raras que interactúan con la bentonita, este fenómeno se ve más claro conforme pasa el tiempo haciendo evidente un posible cambio de fase en la estructura cristalina y la incorporación de las REE en el mineral.

En la Figura 18 de la (b) a la (e) nos muestra un crecimiento de cristales posterior al intercambio catiónico, con un tiempo de reposo de 12 horas para el proceso de filtración, la aparición de cristales se debe a la disminución de la solubilidad debido

al aumento del pH, en la Figura 18 (d se observa que los cristales presentan la incorporación de lantanos debido al color característico que presenta.

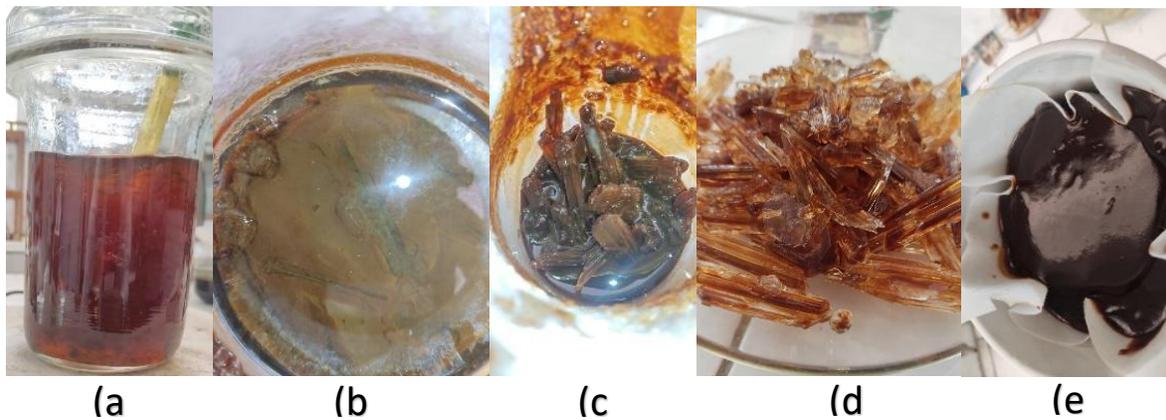


Figura 18. Resultados durante el proceso experimental pH 5 a 25°C.

Posterior al proceso de filtración y de secado, en la Figura 19 (a y b) se aprecia claramente que en la superficie del mineral presenta un crecimiento dendrítico, dándonos a suponer que en las paredes superficiales se generó el proceso de intercambio catiónico y cambio en la estructura debido a la presencia del crecimiento de nuevos núcleos.



Figura 19. Solutos obtenidos posterior al intercambio catiónico.

pH 7 a 25°C.

La Figura 20 nos muestra un conjunto de imágenes indicando la evolución y los cambios que presentan las muestras al incrementar el pH a 7, generando nuevamente la presencia de un crecimiento dendrítico de cristales, indicando un cambio de fase en la estructura y el color presente nos indica que la estructura inicial empezó a modificarse.

Sin embargo, el aumento de pH genera una sobre saturación en el mineral generando un hinchamiento excesivo como se muestra en la figura 20 (b y c), por lo consiguiente puede que la mayor parte de la incorporación dentro del mineral sean partículas de sodio Na^+ y no la incorporación de REE en el mineral.

La figura 20 c nos muestra un crecimiento característico de cristales de sodio y la presencia de esta sobresaturación.

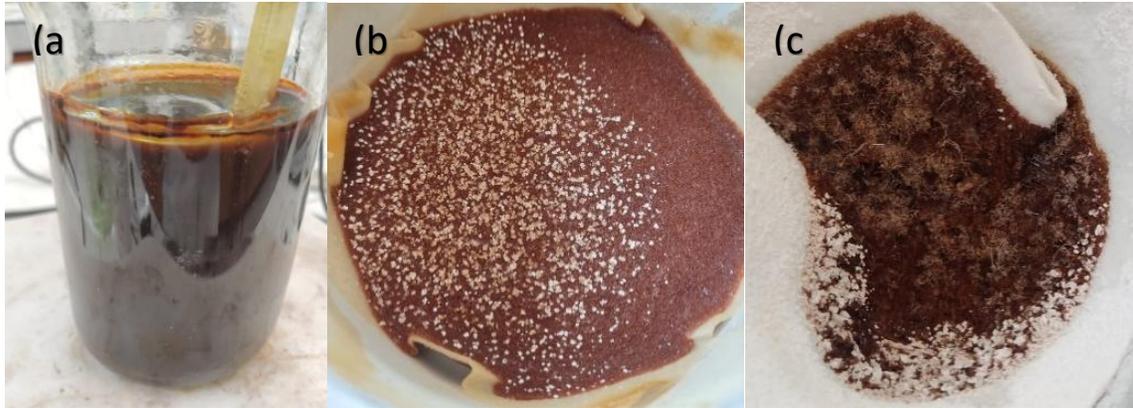


Figura 20. Resultados obtenidos después del intercambio catiónico pH 7 a 25°C.

pH 9 25°C.

En la Figura 21 nos muestra un conjunto de imágenes en donde se observa el comportamiento que se presentó durante el desarrollo de la experimentación, al aumentar el pH a 9, en la figura 21 tanto en la (a) y (b) presentaron el mismo problema al realizar el procedimiento de intercambio catiónico presentando una gran cantidad de cristales, debido al aumento de sodio Na^+ , observando claramente que las partículas del mineral se incorporaron a los cristales creando una estructura laminar, sin embargo este crecimiento laminar favorece la incorporación de los elementos de REE, de igual manera en la figura 17 (c) representa el proceso de filtración, durante este proceso el problema fue muy evidente, en donde se generaron cristales de sodio (Na^+) dentro de la solución.



Figura 21. Resultados obtenidos durante el proceso experimental pH 9 a 25 °C.

En la Figura 22 (a y b) podemos observar una sobresaturación de sodio Na^+ en la muestra filtrada indicando que la mayoría de los intercambios catiónicos realizados son debido a esta sobresaturación del licor.

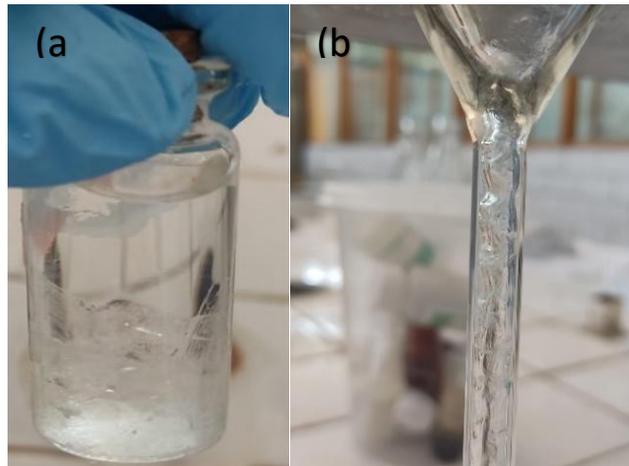


Figura 22. Presencia de cristales de sodio Na^+ durante el proceso de filtración.

pH 11 a 25°C.

En la Figura 23 nos muestran los resultados obtenidos durante el proceso experimental de pH 11 a 25°C, en donde el grupo de imágenes (a, b y c) se aprecia el comportamiento que presentó la experimentación al aumentar el pH a 11, en donde el mineral aumentó su volumen debido a la presencia de sodio entre las partículas de la bentonita causado por la sobresaturación de sodio en la solución como se ve en la figura 23 a, generando un crecimiento de cristales durante todo el proceso experimental.

Durante el proceso de filtración la generación de cristales se ve más presente, como lo observamos en la Figura 23 (b), posterior a que empezó el proceso de secado, los cristales que estaban en contacto con el aire se empezaron a convertir en partículas blanquecinas debido a la deshidratación de los cristales de sodio como se observa en la figura 23 c.

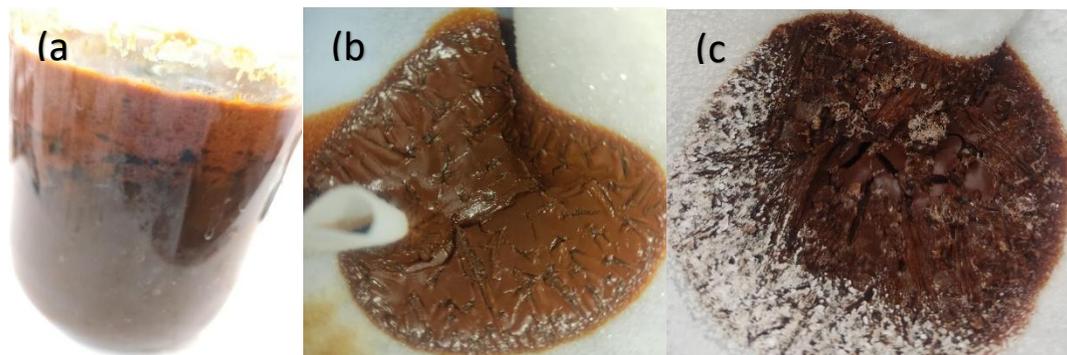


Figura 23. Resultados obtenidos durante el proceso experimental pH 11 a 25°C.

Mientras que los licores rescatados durante la filtración, posterior a un reposo de 12 horas presentaron cristales en la superficie de los recipientes, esto debido a la alta cantidad de sodio Na^+ en la solución, como lo podemos observar en la Figura 24 (a), (b) y (c).

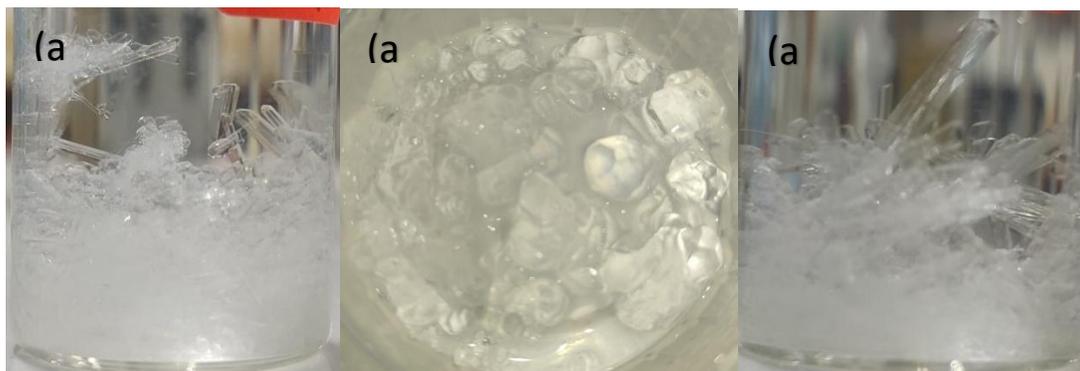


Figura 24. Aparición de cristales posterior a la filtración.

Intercambio Catiónico con variación de temperatura a un pH de 2.

El siguiente proceso catiónico se llevó a cabo con variación de Temperatura entre rangos de (35°C, 40°C, 55°C, 65°C y 75°C) a un pH de 2 y se tomaron alícuotas a los tiempos de 0, 20, 40, 60, 120, 180 y 240 minutos. A continuación, se presentan

los resultados obtenidos correspondientes a la experimentación, con la finalidad de determinar si la temperatura es una clave fundamenta para determinar la eficiencia del intercambio catiónico.

pH 2 a 35°C.

En la Figura 25 agrupa las siguientes imágenes (a, b y c) en donde se ve el comportamiento durante la experimentación con variación de temperatura y manejando un pH de 2, siendo uno de los casos en donde se visualizó con mayor claridad, el hinchamiento del mineral como se observa en la Figura 25 (b) y presenta una mayor porosidad en donde se espera que se hallan incorporado las partículas de REE, posterior al proceso de filtración y secado se aprecia que el volumen disminuyo sin embargo el mineral presenta una tonalidad diferente, debido a la incorporación de nuevos elementos observando este cambio en la Figura 25 (c).



Figura 25. Fenómenos ocurridos durante el proceso experimental de pH 2 a 35 °C.

De igual forma se tomaron muestras del licor filtrado, con la finalidad de observar si había presencia de cristales, después de haber pasado 12 horas en condiciones de medio ambiente, en donde la Figura 26 (b) y (c) se aprecia la formaron de cristales en forma hexagonal, indicando que hay un cambio de estructura, e incorporación de las REE posiblemente tanto en el mineral, como en la solución filtrada.



Figura 26. Aparición de cristales posterior al filtrado.

pH 2 a 40°C.

La Figura 27 agrupa una serie de imágenes que muestran el desarrollo del proceso, sin embargo, a simple vista no ocurrieron grandes cambios físicos, en donde la coloración permaneció conforme al color del mineral bentonítico, observando que después del proceso de secado en la superficie del mineral aparecieron pequeños cristales como se observa en la Figura 27 (b) y (c), una hipótesis de que ocurriera esto es debido a que al aumento de temperatura en el proceso empezó un proceso de nucleación, permitiendo la aparición de estos cristales, los cuales pueden contener tierras raras en su mayoría debido al cambio de fase que ocurrió durante el proceso, teniendo en cuenta que al incrementar la temperatura puede favorecer el proceso de formación de nuevas fases.

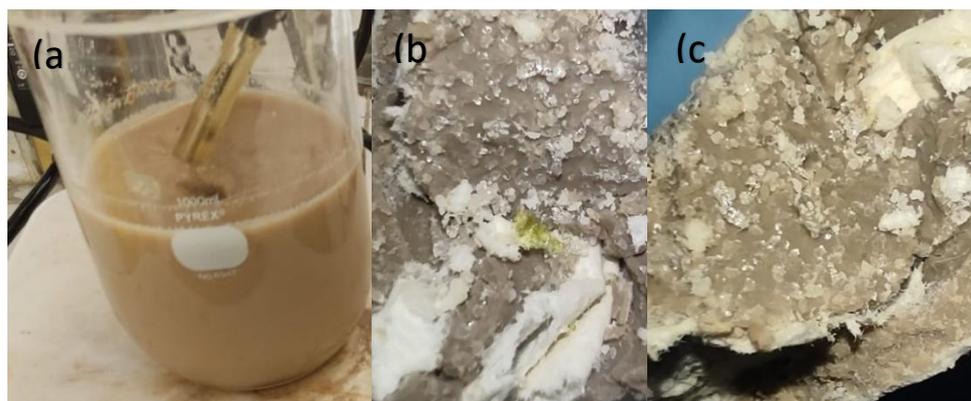


Figura 27. Fenómenos ocurridos durante el proceso experimental pH 2 a 40 °C.

pH 2 a 55°C.

En la Figura 28 agrupa las siguientes imágenes en donde se observa el comportamiento que presentó nuestro mineral durante el intercambio catiónico, en la Figura 28 (a) podemos observar que durante la experimentación el color de la solución tomó un color más intenso, pero en cambio el proceso de agitación se alentó un poco debido al incremento de volumen del material, posterior a que se haya llevado el proceso de filtración y secado, se visualizó la superficie del material como se muestra en la Figura 28 (b) y (c), notando la aglomeración de partículas siendo muy evidente debido al cambio de color en ciertos espacios puntuales y la sobresaturación de estos espacios pudiendo indicar únicamente que se llevó un intercambio catiónico superficial, de igual manera se observó la presencia de pequeños cristales de manera heterogénea.



Figura 28. Fenómenos presentes durante la experimentación pH 2 a 55 °C.

pH 2 a 65°C.

En la Figura 29 agrupa las siguientes imágenes donde se presentan los cambios más notables durante el proceso experimental, observando que la coloración de la solución no cambió considerablemente como se observa en la Figura 29 (a), sin embargo después del proceso de filtración y secar el mineral, podemos apreciar la presencia de cristales en la superficie de la bentonita después del intercambio catiónico como lo visualizamos en la Figura 29 (b) y (c), realizando una hipótesis de porque ocurrió este fenómeno lo podemos atribuir a la temperatura de trabajo que

permitió a la sílice empezara a cristalizarse, de igual manera observamos la aglomeración de partículas que tienen una coloración grisácea, esta aglomeración puede ser provocada por incorporación de tierras raras en la superficie del mineral impidiendo que el intercambio catiónico se haga de una manera eficiente, notando un intercambio únicamente superficial.



Figura 29. Fenómenos presentes durante la experimentación pH 2 a 65 °C.

pH 2 a 75°C.

La Figura 30 presenta un grupo de imágenes, del último caso de estudio en donde se observa que la solución presenta una similitud con los demás procesos con la variación de temperatura, las Figuras 30 (b) y (c) muestran un cambio más drástico, en donde aparecen grandes aglomeraciones de elementos identificándolos por el cambio de color en ciertos puntos de la superficie del mineral, de igual manera se observa la presencia de la formación de cristales y finalmente podemos apreciar el acomodo entre capas o laminillas de mineral indicando el cambio de fase.



Figura 30. Fenómenos ocurridos durante el proceso pH 2 a 75 °C.

Resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX).

Durante el desarrollo experimental se realizó 2 estudios diferentes con variación de temperatura y variación de pH, con la finalidad de encontrar las mejores condiciones para llevar a cabo el intercambio catiónico.

El primer estudio se realizó con variación de pH como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Tabla de trabajo con variación de pH.

Muestra	pH	Temperatura
1	1	25 °C
2	2	25 °C
3	5	25 °C
4	7	25 °C
5	9	25 °C
6	11	25 °C

pH 1 a 25°C.

Para el primer estudio realizado se trabajó con un pH de 1 a una temperatura de 25 °C, con una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al realizar el análisis del difracto grama de la Figura 31 se identificaron 22 picos presentes en donde al compararlos con la matriz inicial se observa que efectivamente hubo un intercambio catiónico, el primer PDF con mayor coincidencia fue [96-406-3614] con un sistema cristalino monoclinico y un parámetro de red de ($a=8.9891 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d=4.7970$), posteriormente se ubicó otro PDF con mayor coincidencia [96-156-3087] el cual ya presenta un intercambio notorio de las tierras raras con un sistema cristalino ortorrómbico y un parámetro de red de ($a=6.947 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d= 3.3203$), el ultimo PDF encontrado con mayor incidencia fue [96-152-0936] en donde se puede determinar que efectivamente si se llevó a cabo in intercambio catiónico con la absorción de 3 diferentes tipos de REE, en donde presenta un sistema cristalino tetragonal y un parámetro de red de ($a= 4.1852 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d= 2.252975$) .

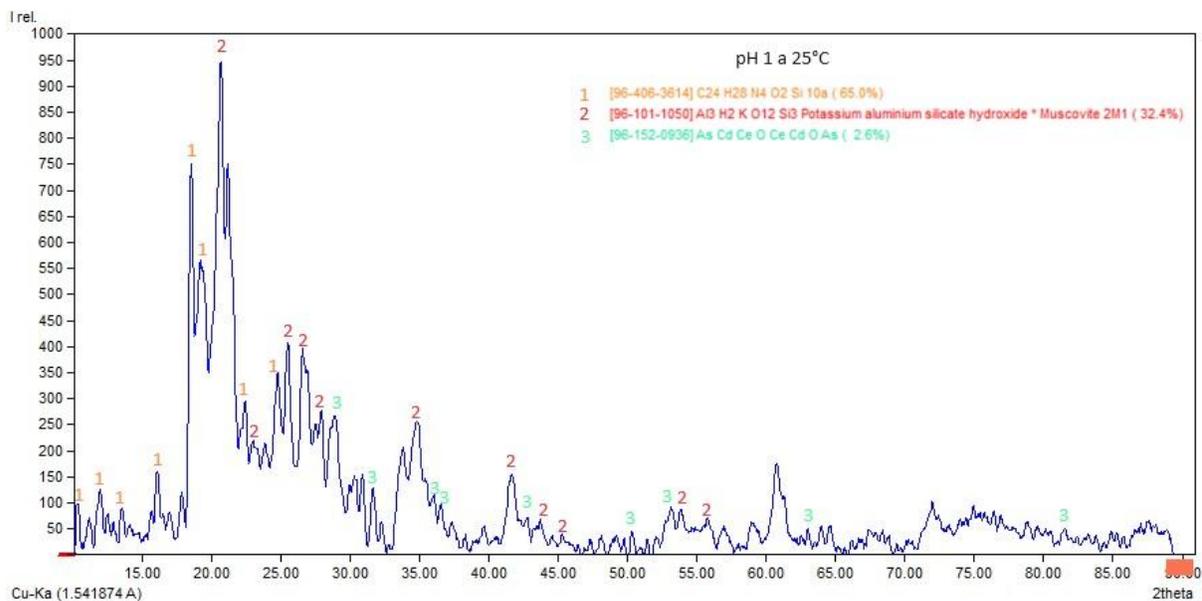


Figura 31. Difractograma del mineral posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 1 a 25 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 1, donde “k” es una constante de forma con un valor de 1, “λ” representa la longitud de onda de los rayos X (1.54181 Å), “FWHM” es el ancho promedio del pico experimental y θ es el ángulo de incidencia.

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 2. Ecuación de Scherrer.

La ecuación 2 se aplicó en todos los patrones de difracción para obtener el tamaño de cristal de cada fase presente, como se muestra en las tablas (7, 8 y 9).

Para las siguientes tablas de tamaño de cristal únicamente se referenciará el uso de la ecuación para evitar la repetición de la formula y su explicación.

Tabla 7. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-406-3614].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.76434	18.43	0.9871	2.0436

2	80	0.88445	19.39	0.9857	1.7686
3	46.93	0.40792	24.69	0.9769	3.8693
4	292.7	0.23557	22.35	0.9810	6.6718
Tamaño de cristal promedio: 3.5883 (nm)					

Tabla 8. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-101-1050].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.47617	20.56	0.9839	3.29090
2	42.76	0.43741	25.36	0.9756	3.61313
3	42.4344	1.09006	26.5	0.9734	1.45317
4	29.2762	0.17555	27.91	0.9705	9.05022
Tamaño de cristal promedio: 4.3518 (nm)					

Tabla 9. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-152-0936].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.73131	28.85	0.9685	2.1770
2	47.1249	0.32815	31.59	0.9622	4.8831
3	41.3786	0.19271	36.11	0.9508	8.4154
4	33.3345	2.23635	53.08	0.8946	0.7707
Tamaño de cristal promedio: 4.0615 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 32, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 1 a 25 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 46% - 12%, y la fase con mayor cristalinidad es la muscovita con un 45.28% y un tamaño de cristal de 4.3518 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.4 - 4.4 nm.

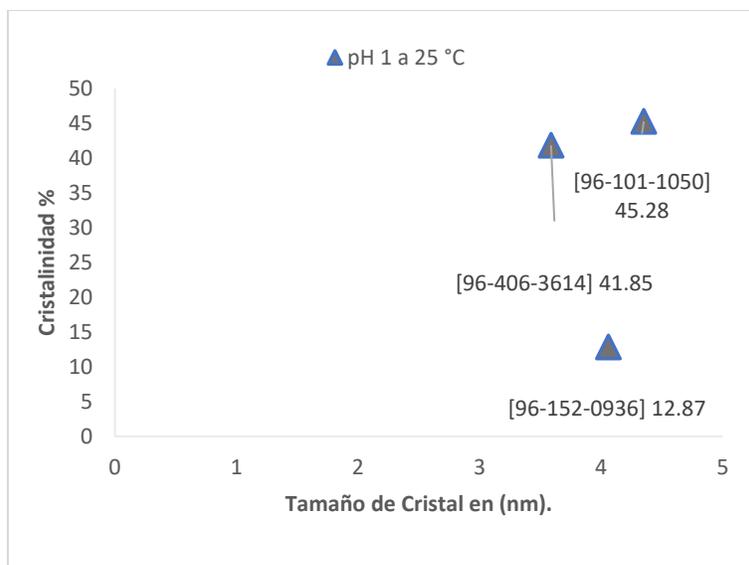


Figura 32. Cristalinidad de las fases reconocidas de la experimentación pH 1 a 25 °C.

Al realizar la comparativa entre la bentonita pura y la bentonita posterior al intercambio catiónico, se observó la presencia de nuevos picos como se observa en la Figura 33 indica la presencia de elementos absorbidos de igual manera, existe una reducción de los picos de la matriz inicial esto debido a que la estructura original cambio ligeramente, como se puede percibir los elementos encarados de realizar el intercambio catiónico fueron el Fe, Al y el Na, de igual manera se observa que a un pH de 1 el intercambio catiónico es mejor para las tierras raras ligeras, sin embargo la absorción de estos elementos no es muy eficiente, esto puede ser explicado debido a que la estructura laminar de la bentonita no se rompió, por lo que no permitió que en los espacios internos no se pudiera depositarse estos elementos, sino únicamente hubo un intercambio superficial, de igual manera debido a la alta cantidad de ácido sulfúrico, los elementos que realizan el intercambio catiónico tuvieron mayor afinidad con el ácido impidiendo tener una buena recuperación de tierras raras (REE).

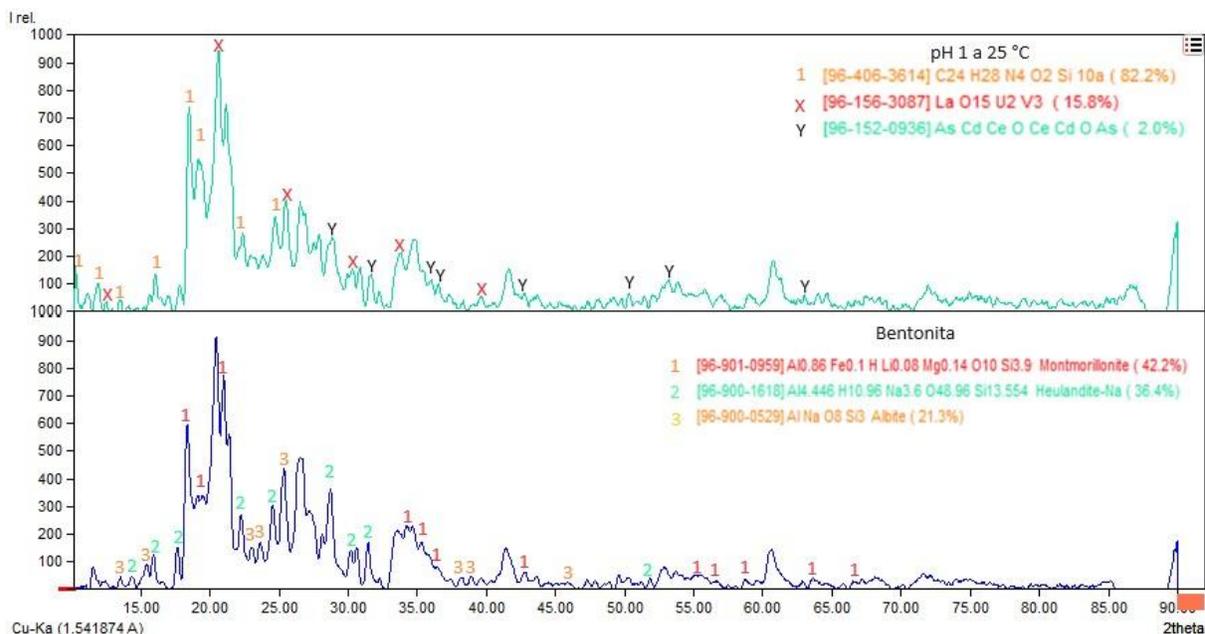


Figura 33. Difractograma de DRX entre la bentonita sin intercambio catiónico y posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 1 a 25 °C.

pH 2 a 25°C.

Posteriormente se analizó otra muestra en condiciones de pH a 2 con una temperatura de 25°C y a una velocidad de agitación de 1000 rpm, el Difractograma obtenido se muestra en la Figura 34 con un PDF [96-152-5770] cuyo sistema cristalino es de tipo ortorrómbico, con un parámetro de red de ($a=11.7580 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d=3.2136$), posterior el siguiente PDF es [96-151-6432] con un sistema cristalino monoclinico y un parámetro de red de ($a=12.6220 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d= 5.7215$), los últimos picos coincidentes se relacionan con el PDF [96-100-0001] que presenta un sistema cristalino monoclinico, y un parámetro de red de ($a=7.8783 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d=2.43895$).

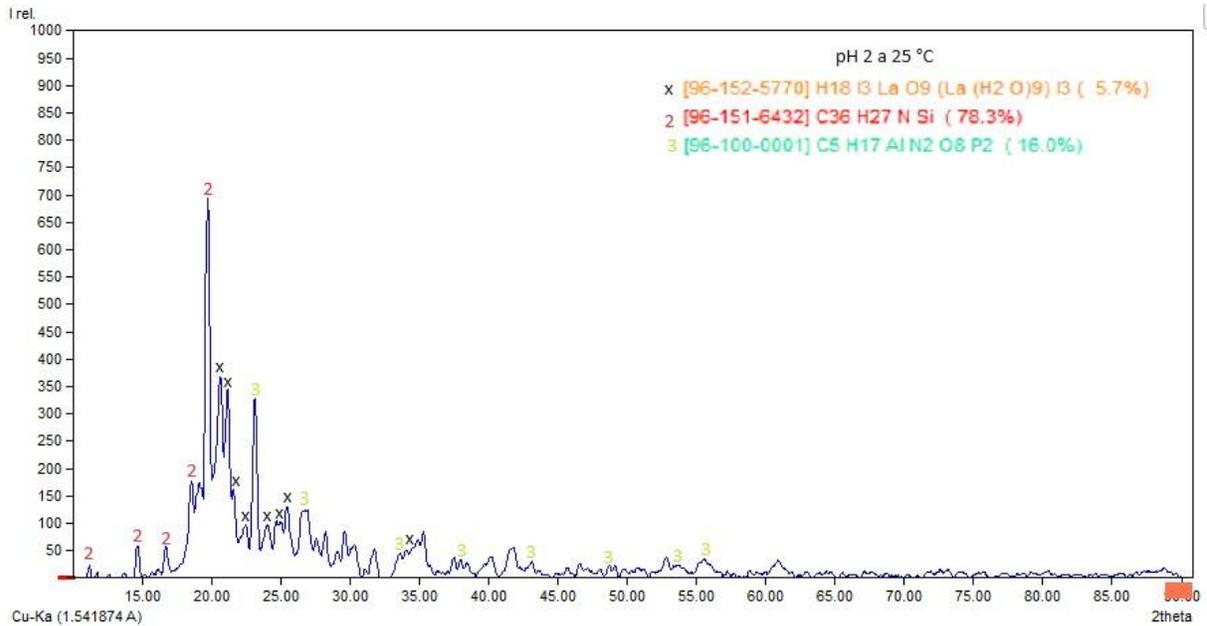


Figura 34. DRX del mineral bentonítico posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 25°C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 3, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (10, 11 y 12).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 3. Ecuación de Scherrer.

Tabla 10. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-152-5770].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.4077	20.65	0.9838	3.8441
2	93.608	0.31637	21.17	0.9830	4.9580
3	44.0065	0.32357	21.62	0.9823	4.8513
4	35.1883	0.40681	25.45	0.9754	3.8856
Tamaño de cristal promedio: 4.3848 (nm)					

Tabla 11. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-151-6432].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.33221	19.79	0.9851	4.7113
2	25.2958	0.3285	18.63	0.9868	4.7564
3	8.592	0.29118	14.68	0.9918	5.3390
4	8.4079	0.2989	16.77	0.9893	5.2142
Tamaño de cristal promedio: 5.0052 (nm)					

Tabla 12. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-100-0001].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.35334	23.19	0.9796	4.4546
2	37.7917	0.85774	26.68	0.9730	1.8474
3	13.3261	0.37548	33.58	0.9574	4.2893
4	9.3476	0.32749	43.12	0.9300	5.0624
Tamaño de cristal promedio: 3.9134 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 35, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 2 a 25 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 24% - 44%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-152-5770] con un 44% y un tamaño de cristal de 4.3848 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.91 – 5.005 nm.

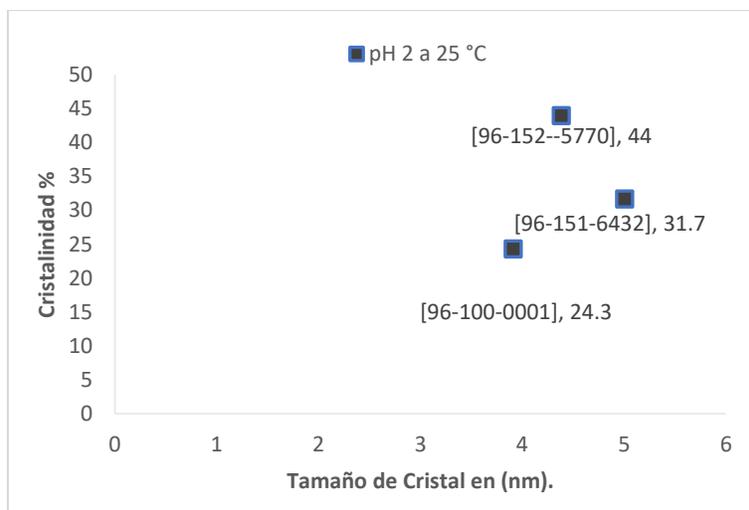


Figura 35. Cristalinidad de las fases reconocidas de la experimentación pH 2 a 26 °C.

Al comparar los difractogramas de la Figura 36 entre la bentonita sin intercambio catiónico y posterior al intercambio catiónico bajo condiciones de trabajo de pH 2 y a una temperatura de 25 °C, se puede llegar a observar, que la estructura inicial se empezó a descomponer ligeramente, esto se determinó con la presencia de nuevos picos y la disminución o la nula presencia de otros picos antes localizados, indicándonos que la estructura que conforma a la bentonita se empezaron a romper, permitiendo un mejor intercambio catiónico de los elementos, observando que al aumentar la presencia de Na hay una mejora en el intercambio catiónico.

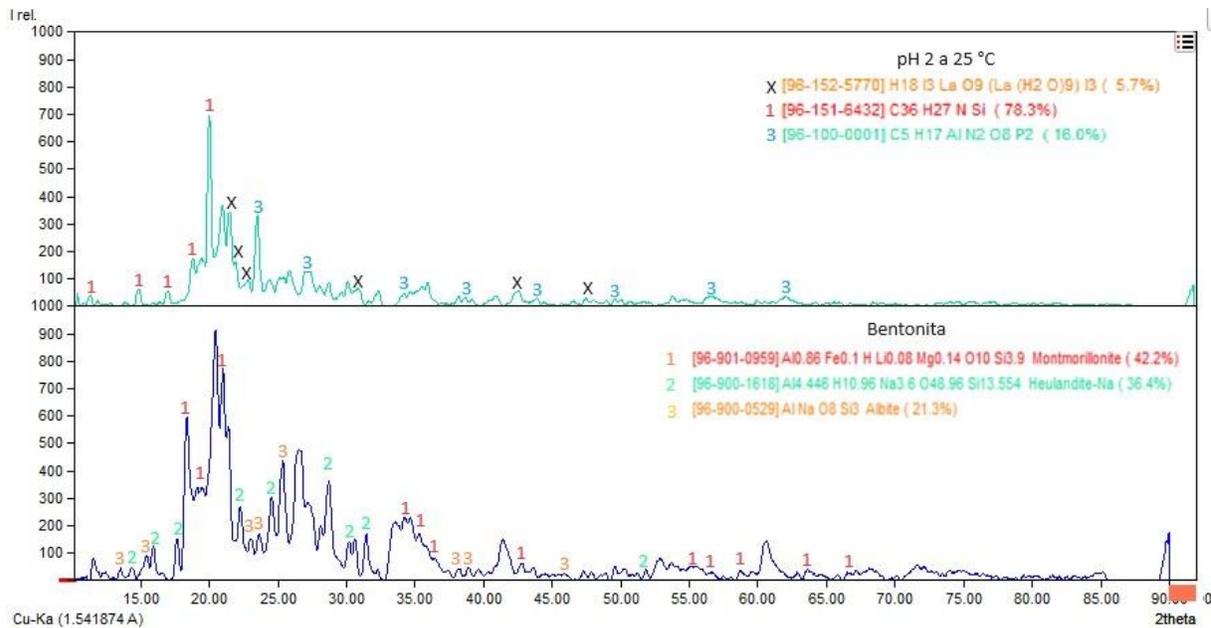


Figura 36. Comparación de difractogramas de DRX del mineral bentonítico antes y posterior al intercambio catiónico a pH 2 a 25 °C.

pH 5 a 25°C.

La siguiente experimentación se realizó bajo condiciones de pH a 5 ha una temperatura de 25 °C y una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al interpretar el difracto grama de la Figura 37 se identificaron 24 picos en donde el PDF con mayor coincidencia es [96-100-0001] con un sistema cristalino monoclinico y un parámetro de red de ($a=7.8783 \text{ \AA}$) con una distancia inter planar de ($d= 2.3786$), posterior el siguiente PDF con mayor coincidencia es [96-433-8297] presentando un sistema cristalino hexagonal con un parámetro de red de ($a= 9.7503 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d= 2.1505$), los últimos picos encontrados coincidieron con el PDF [96-153-1407] con un sistema cristalino trigonal hexagonal, con un parámetro de red de ($a=5.0202 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=2.6464$).

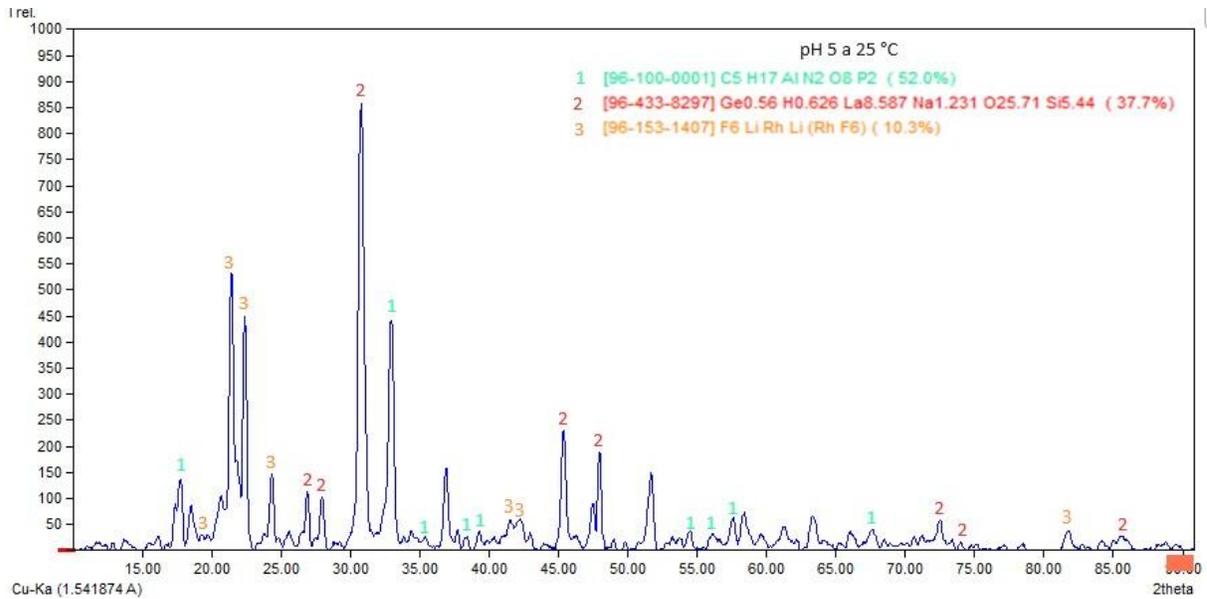


Figura 37. DRX del mineral bentonítico posterior al intercambio catiónico con condiciones de pH 5 a 25 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 4, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (13, 14 y 15).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 4. Ecuación de Scherrer.

Tabla 13. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-100-0001].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.38157	32.85	0.9592	4.2128
2	31.1397	0.68277	17.67	0.9881	2.2854
3	14.0906	0.40411	57.14	0.8782	4.3445
4	8.985	0.62239	67.07	0.8335	2.9720
Tamaño de cristal promedio:3.4537 (nm)					

Tabla 14. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-433-8297].

Picos	Intensidad %	FWHM	2Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.42475	30.59	0.9646	3.7634
2	26.9457	0.38804	45.04	0.9237	4.3015
3	21.854	0.32485	47.63	0.9149	5.1882
4	12.8491	0.25367	26.76	0.9729	6.2479
Tamaño de cristal promedio: 4.8752 (nm)					

Tabla 15. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-153-1407].

Picos	Intensidad %	FWHM	2Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.34905	21.38	0.9826	4.4954
2	83.8105	0.33414	22.36	0.9810	4.7037
3	26.6671	0.32626	24.26	0.9777	4.8338
4	10.4758	0.35708	41.25	0.9359	4.6137
Tamaño de cristal promedio: 4.6617 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material se usó el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posteriormente poderla graficarla, en la Figura 38, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 5 a 25 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 23% - 47%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-433-8297] con un 47% y un tamaño de cristal de 4.8752 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.45 – 4.87 nm.

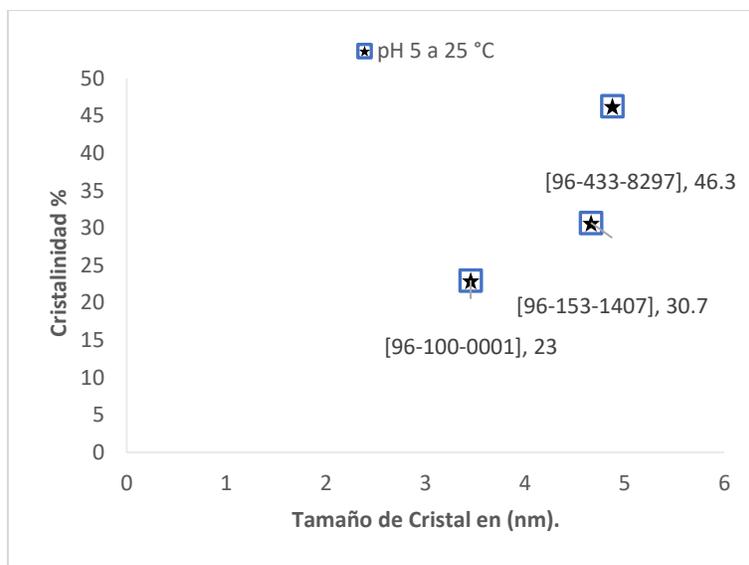


Figura 38. Cristalinidad de las fases reconocidas de la experimentación pH 2 a 25 °C.

Al realizar la comparativa de la Figura 39 entre la bentonita antes del intercambio catiónico y posterior en condiciones de pH 5 y a una temperatura de 25°C, se puede llegar a observar, la presencia de nuevos picos, como el aumento de la intensidad de otros, mostrándonos que la estructura inicial de la bentonita se descompuso, permitiendo el hinchamiento de las partículas, haciendo que estas pudieran tener una mejor intercambio de las REE, dándonos a suponer que el intercambio no solo ocurrió en la superficie sino también se llevó a cabo en la parte interna del mineral, esto pudo ser posible debido al aumento de las partículas de Na que interactuaron con el ácido sulfúrico, haciendo que el Al, K, Mg y el Fe pudieran ser intercambiados únicamente con las REE.

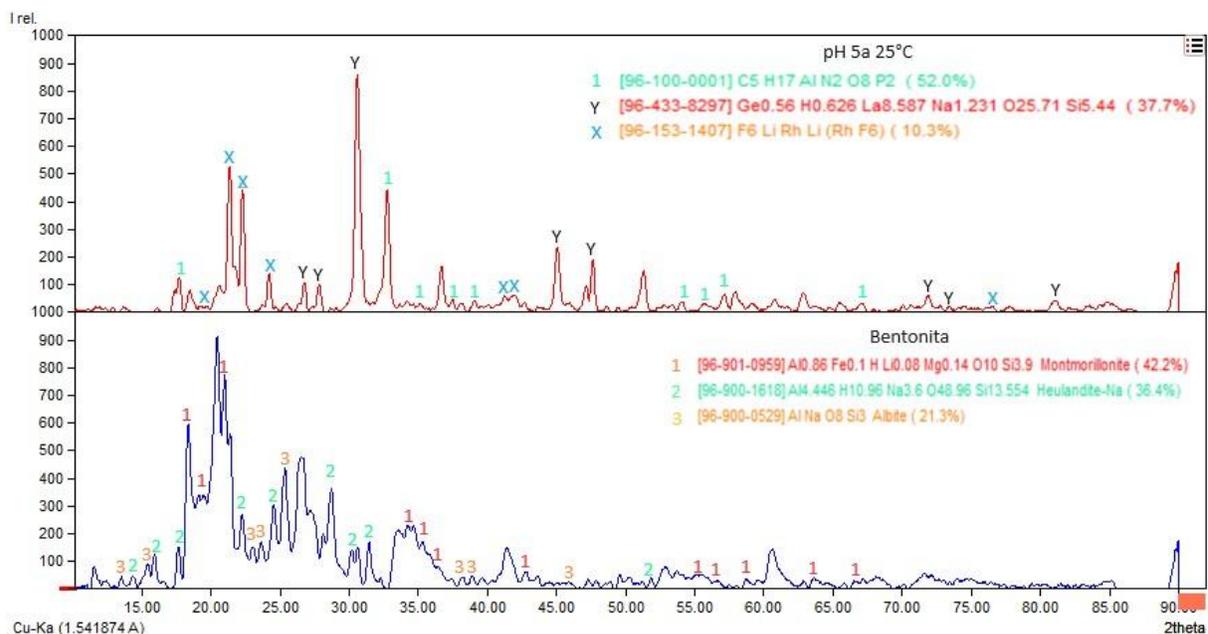


Figura 39. Comparación entre difractogramas de DRX del mineral bentonítico antes y posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 5 a 25 °C.

pH 7 a 25°C.

Posteriormente se realizó otra experimentación con condiciones de pH 7, a una temperatura de 25 °C y con una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al realizar la interpretación del difracto grama de la Figura 40 se encontraron 16 picos presentes, en el cual el PDF con mayor coincidencia es [96-100-0001] con un sistema cristalino monoclinico, presentando un parámetro de red de ($a=7.8783 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=2.2564$), el ultimo PDF con mayor coincidencia es [96-152-5230] cuyo sistema cristalino presente es de tipo Hexagonal, con un parámetro de red de ($a= 9.6510 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=2.3856$).

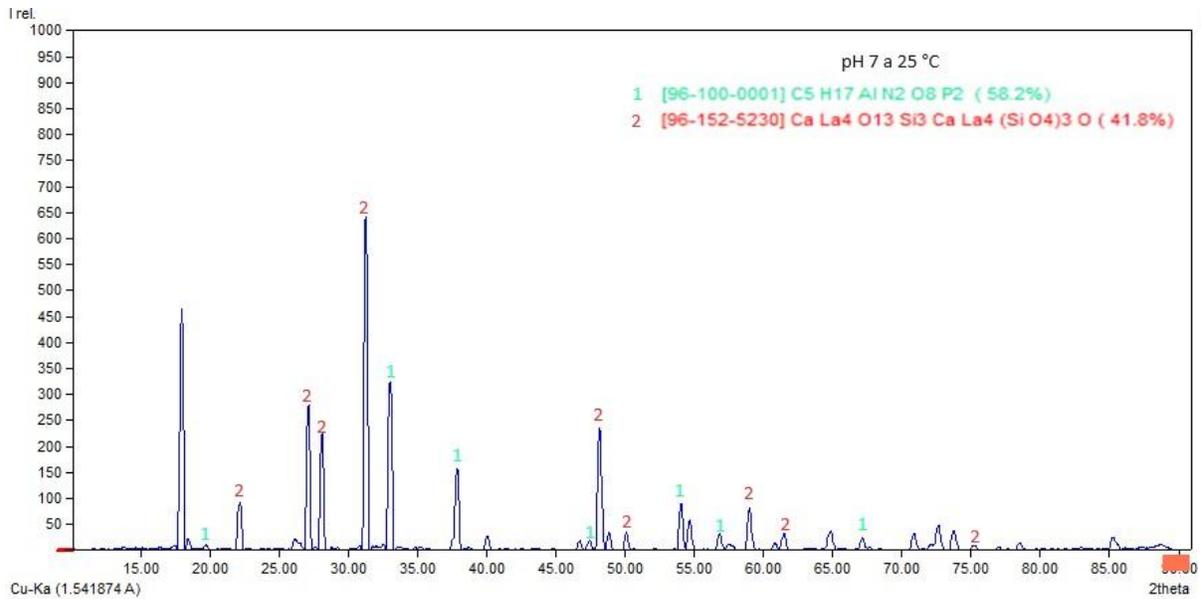


Figura 40. DRX del mineral bentonítico posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 7 a 25 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 5, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (16 y 17).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 5. Ecuación de Scherrer.

Tabla 16. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-100-0001].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.32577	32.9	0.9591	4.9350
2	48.0762	0.30399	37.75	0.9462	5.3604
3	27.8856	0.31019	53.75	0.8920	5.5726
4	10.5766	0.32218	56.56	0.8806	5.4344
Tamaño de cristal promedio: 5.3255 (nm)					

Tabla 17. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-152-5230].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.20306	31.15	0.9633	7.8826
2	74.4639	0.30285	27.17	0.9720	5.2378
3	36.2315	0.31728	43.93	0.9274	5.2400
4	35.2658	0.29046	28.05	0.9702	5.4715
Tamaño de cristal promedio: 5.9580 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material se usó el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posteriormente poderla graficarla, en la Figura 41, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 7 a 25 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 29.1% - 70.9%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-152-5230] con un 70.9% y un tamaño de cristal de 5.9580 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 5.33 – 5.96 nm.

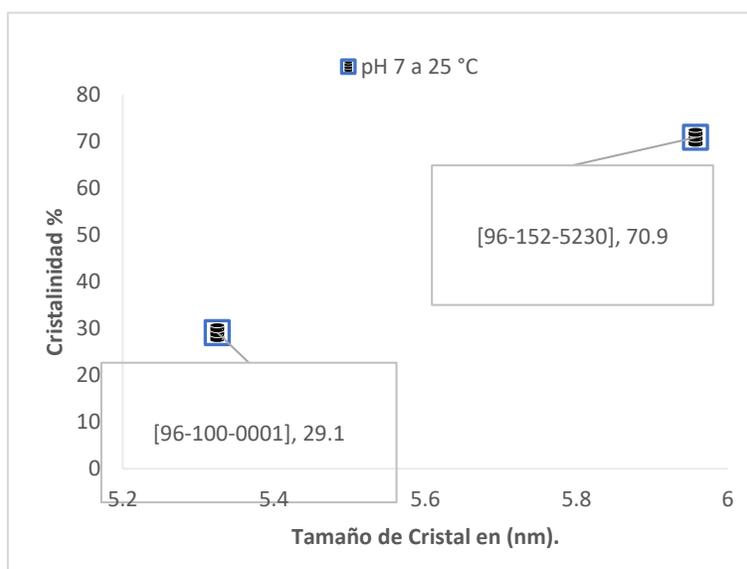


Figura 41. Cristalinidad de las fases reconocidas de la experimentación pH 7 a 25 °C.

Comparando la Figura 42 entre la bentonita sin ningún proceso, contra la bentonita después de intercambio catiónico con un pH de 7 y a 25 °C, se observa claramente, que la estructura inicial de la bentonita cambio completamente, esto se puede explicar debido a que la estructura inicial se hincho, rompiendo los enlaces, favoreciendo el proceso del intercambio catiónico, en los espacios internos del mineral, como en las partes externas se depositaron las REE, sin embargo al analizar más afondo este proceso se determinó que no es muy eficiente, debido a la cantidad de Na agregado en el proceso, donde hubo una saturación el mineral principalmente de Na, evitando que muchas de las tierras raras pudieran ser absorbidas, en donde se ve claramente que las tierras raras ligeras tienen mayor afinidad en estas condiciones.

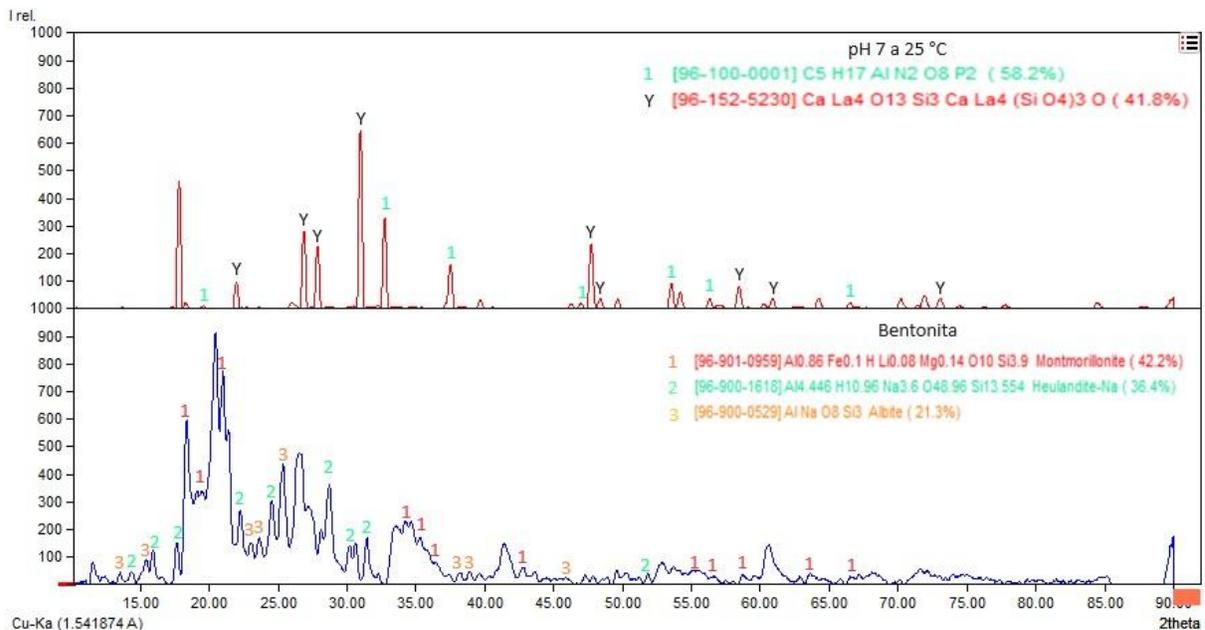


Figura 42. Comparación de difractogramas de DRX entre el mineral bentonítico antes y posterior al intercambio catiónico, en condiciones de pH 7 a 25 °C.

pH 9 a 25°C.

la siguiente experimentación se realizó bajo condiciones de pH 9, a una temperatura de 25 °C y a una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al analizar el difracto grama de la 43 se identificaron 24 picos presentes en donde el PDF con mayor coincidencia es [96-100-0001] presentando un sistema cristalino monoclinico, con un parámetro de red de (a= 7.8783 Å) y una distancia inter planar de (d=2.7778), el siguiente PDF con mayor coincidencia es [96-201-3697] con un sistema cristalino ortorrómbico, con un parámetro de red (a=5.94904 Å) y una distancia inter planar de (d=2.248), los últimos picos corresponden al PDF [96-152-5770] presentando un sistema cristalino ortorrómbico, con un parámetro de red de (a= 11.7580 Å) y un parámetro de red de (d=2.8574) .

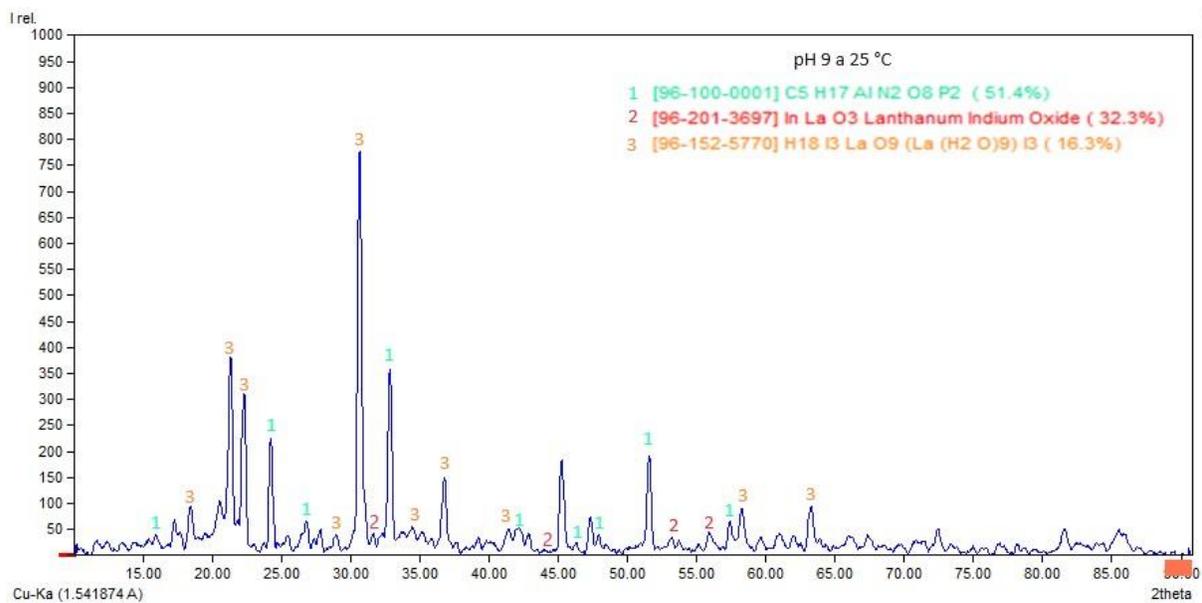


Figura 43. DRX de la bentonitico posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 9 a 25°C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 6, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (18, 19 y 20).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 6. Ecuación de Scherrer.

Tabla 18. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-100-0001].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.3296	32.74	0.9595	4.8757
2	62.99322	0.29964	24.2	0.9778	5.2627
3	53.4495	0.34381	51.36	0.9012	4.9762
4	18.1023	0.3926	57.08	0.8785	4.4706
Tamaño de cristal promedio: 4.8962 (nm)					

Tabla 19. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-201-3697].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.36531	55.56	0.8847	4.7706
2	79.7107	0.33415	52.86	0.8955	5.1529
3	92.2655	0.27186	31.5	0.9625	5.8928
4	25.7449	1.33982	43.62	0.9284	1.2395
Tamaño de cristal promedio: 4.2640 (nm)					

Tabla 20. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-152-5770].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.33918	30.61	0.9645	4.71303792
2	48.6052	0.31126	21.2	0.9829	5.03965281
3	39.8404	0.30401	22.36	0.9810	5.16989678
4	19.5213	0.32106	36.62	0.9494	5.05855967
Tamaño de cristal promedio: 4.9952 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 44, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 9 a 25 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 1.2% - 67.4%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-152-5770] con un 67.4% y un tamaño de cristal de 4.9952 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 4.26 – 4.99 nm.

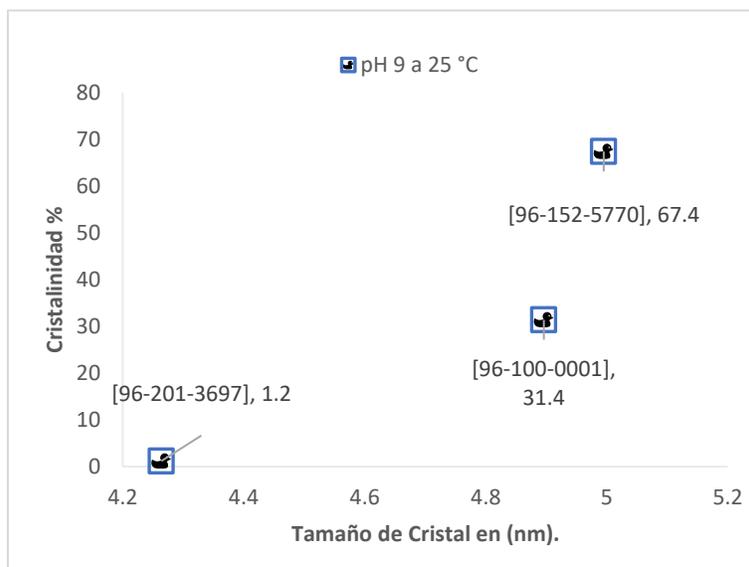


Figura 44. Cristalinidad de las fases determinadas en la experimentación pH 9 a 25 °C.

Al realizando la comparación de la Figura 45 del proceso después del intercambio catiónico se ve claramente un cambio en la estructura inicial, en donde se intensifican y aparecen nuevos picos, que pertenecen a los elementos de REE absorbidos, sin embargo se ve claramente que en condiciones de pH 9 se ve muy favorecido la absorción de tierras raras ligeras LREE, siendo el lantano el elemento predominante en dichas condiciones, al analizar más detalladamente se observa que los elementos que permitieron el intercambio son el Fe, Mg y Na.

Tomando en cuenta que debido al aumento de Na en gran cantidad no permitió la incorporación de otras REE sino solamente al Lantano.

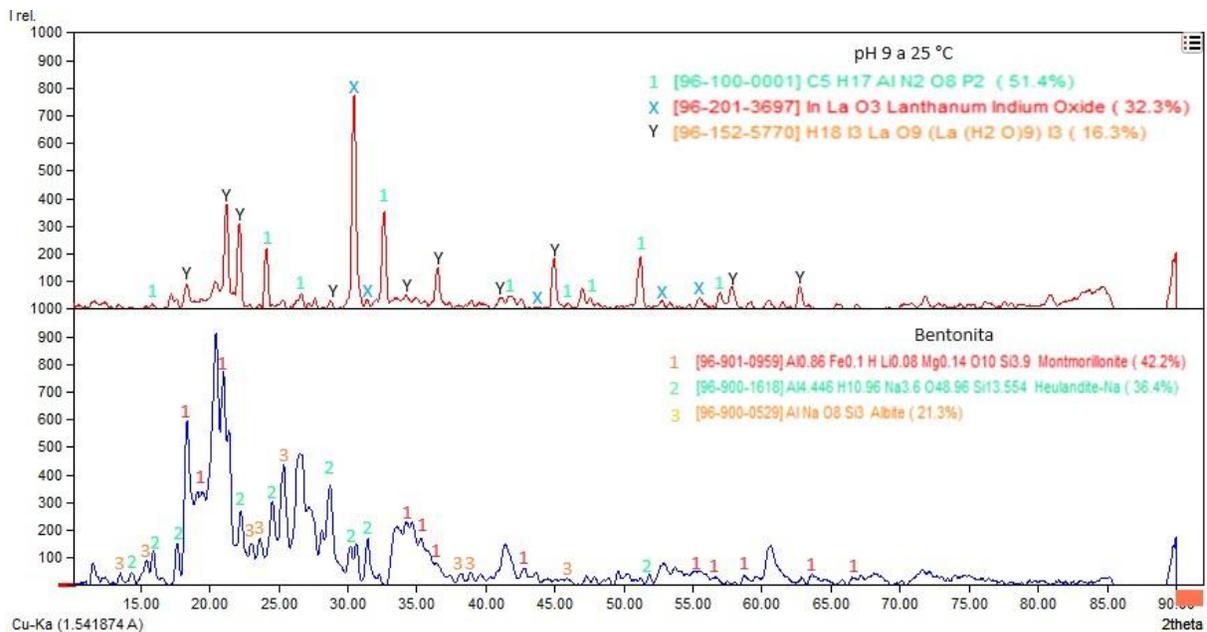


Figura 45. Comparación entre difractogramas de DRX entre el mineral bentonítico antes y posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 9 a 25 °C.

pH 11 a 25°C.

La siguiente experimentación se realizó bajo las siguientes condiciones de pH 11, a una temperatura de 25 °C y a una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al analizar el difracto grama de la Figura 46 se localizaron 13 picos en donde coinciden con los siguientes PDF [96-100-1541] con un sistema cristalino tetragonal, presentando un parámetro de red de ($a=3.8784 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=1.9051$) el ultimo PDF coincidente es [96-153-4487] presentando un sistema cristalino monoclinico, con un parámetro de red de ($a=7.3960 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=3.19$).

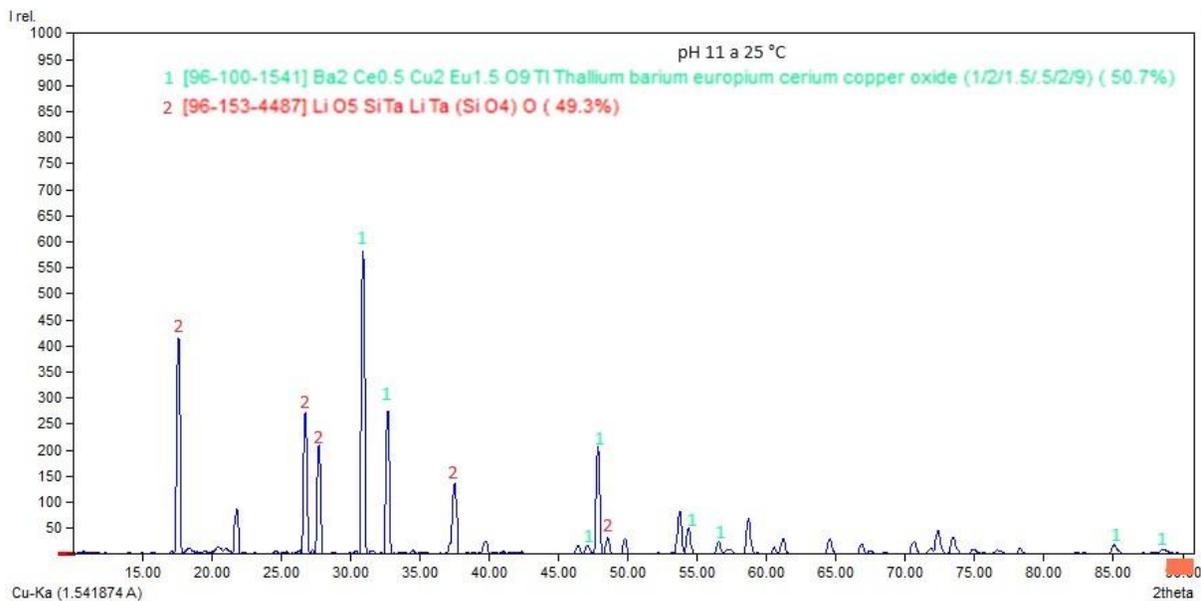


Figura 46. DRX del mineral bentonítico posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 11 a 25 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 7, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (21 y 22).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 7. Ecuación de Scherrer.

Tabla 21. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-100-1541].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.27821	30.76	0.9642	5.7732
2	46.4998	0.31695	32.53	0.9600	5.3150
3	34.4994	0.38291	47.51	0.9153	4.5203
4	9	0.3272	54.05	0.8908	5.2899
Tamaño de cristal promedio: 5.2246 (nm)					

Tabla 22. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-153-4487].

Picos	Intensidad %	FWHM	2Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.36616	17.56	0.9883	4.2609
2	62.2371	0.31544	26.61	0.9732	5.0228
3	51.0488	0.34058	27.56	0.9712	4.6614
4	31.4674	0.30144	37.3	0.9475	5.3985
Tamaño de cristal promedio: 4.8359 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 47, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 11 a 25 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 47% - 53%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-100-1541] con un 53% y un tamaño de cristal de 5.2246 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 4.83 – 5.22 nm.

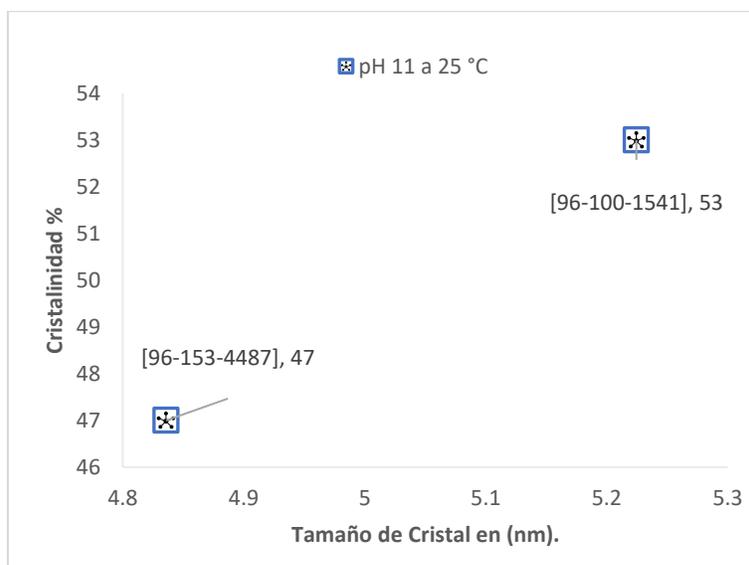


Figura 47. Cristalinidad de las fases presentes en la experimentación pH 11 a 25 °C.

Realizando la comparativa de la Figura 48 del mineral antes y después del proceso se puede observar claramente que la estructura inicial cambio completamente, dándonos picos muy definidos, indicando la incorporación de REE en la bentonita, se ve beneficiada en estas condiciones la absorción de LREE en pH altos, lo que nos indica que para la recuperación de esta clasificación de las REE será mejor trabajar en condiciones de pH básicos, la desventaja principal de trabajar con pH muy altos será el proceso de desorción, sin embargo una alternativa para solucionar este problema es hacer el proceso de desorción en un medio acuso de H2O con calentamiento.

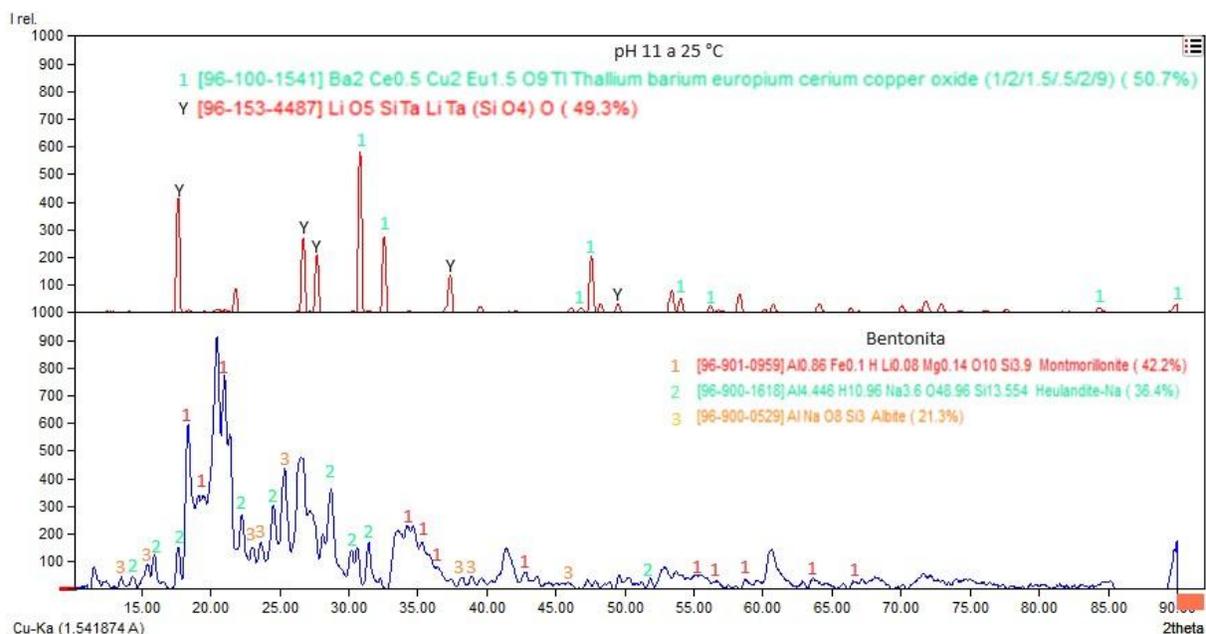


Figura 48. Comparación de Difractogramas de DRX, de la bentonita, contra la bentonita posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 11 y a 25 °C.

Variación de temperatura con pH de 2.

Posteriormente se realizó otro estudio en donde se manejó un pH de 2 con variación de temperatura como se muestra en la tabla 23.

Tabla 23. Condiciones de trabajo Variación de temperatura.

Muestra	pH	Temperatura
1	2	35 °C
2	2	40 °C
3	2	55 °C
4	2	65 °C
5	2	75 °C

pH 2 a 35°C.

Para llevar a cabo esta la segunda experimentación con variación de temperatura las condiciones de trabajo fueron las siguientes: pH de 2, con una temperatura de 35 °C y a una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al realizar la interpretación del primer análisis con variación de temperatura como se observa en el siguiente difractogramas de la Figura 49 donde, se identificaron 20 picos presentes, del cual el siguiente PDF presento mayor similitud [96-153-2922] cuyo sistema cristalino es tipo Hexagonal, con una parámetro de red de ($a=7.2560$ Å) y una distancia inter planar de ($d=2.4673$), el siguiente PDF de igual manera presento una gran coincidencia con los picos presentes el cual es [96-400-1122] cuyo sistema cristalino presente es de tipo ortorrómbico, con un parámetro de red de ($a=5.5902$ Å) y una distancia inter planar de ($d=2.5232$) el ultimo PDF con mayor incidencia del difracto grama es [96-155-4487] cuyo sistema cristalino presente es de tipo monoclinico, con un parámetro de red de ($a= 7.3960$ Å) y una distancia inter planar de ($d= 2.7985$).

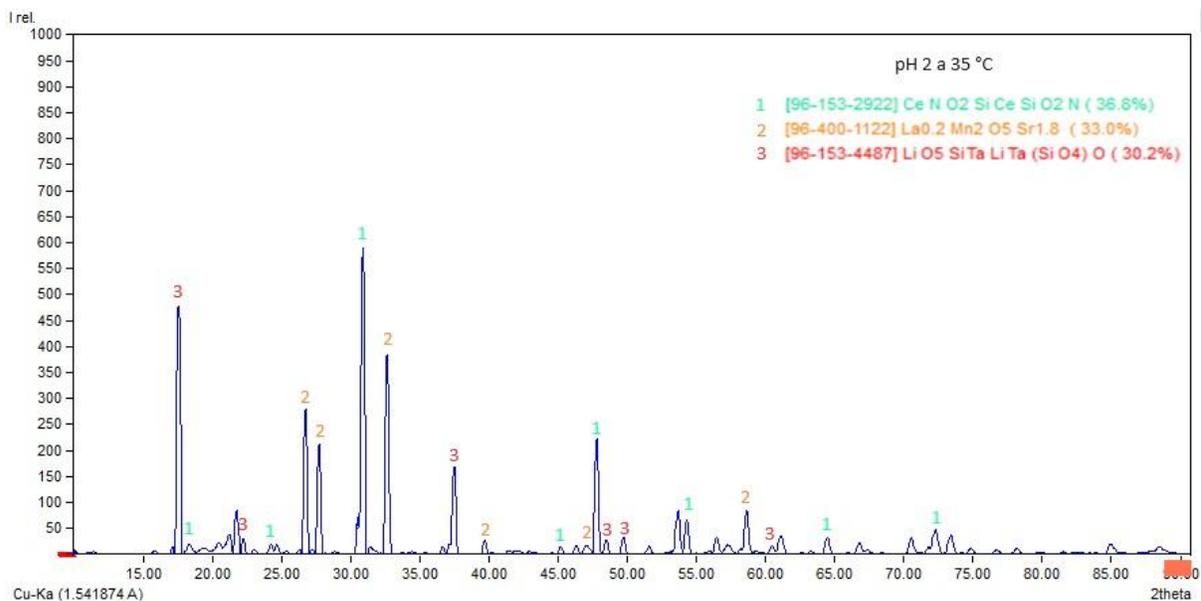


Figura 49. Difractograma DRX bentonita posterior al intercambio catiónico, condiciones de pH 2 a 35 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 8, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (24, 25 y 26)).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 8. Ecuación de Scherrer.

Tabla 24. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-153-2922].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.2085	30.88	0.9639	7.6720
2	37.4997	0.28652	47.57	0.9151	5.8809
3	11.1122	0.33016	54.05	0.8908	5.2425
4	7.8958	0.34899	71.83	0.8099	5.4552
Tamaño de cristal promedio: 6.0626 (nm)					

Tabla 25. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-400-1122].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.30198	32.63	0.9597	5.3201
2	72.001	0.29676	26.81	0.9728	5.3412
3	54.4012	0.29548	27.68	0.9710	5.3742
4	20.8009	0.31214	58.33	0.8732	5.6569
Tamaño de cristal promedio: 5.4231 (nm)					

Tabla 26. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico [96-155-4487].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.26754	17.6	0.9882	5.8318
2	35.7135	0.29926	37.48	0.9470	5.4407
3	7.0164	0.29508	49.5	0.9081	5.7538
4	5.874	0.26279	48.26	0.9126	6.4291
Tamaño de cristal promedio: 5.8639 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 50, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 2 a 35 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 25.7% - 38.6%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-153-2922] con un 38.6% y un tamaño de cristal de 6.0626 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 5.42 – 6.06 nm.

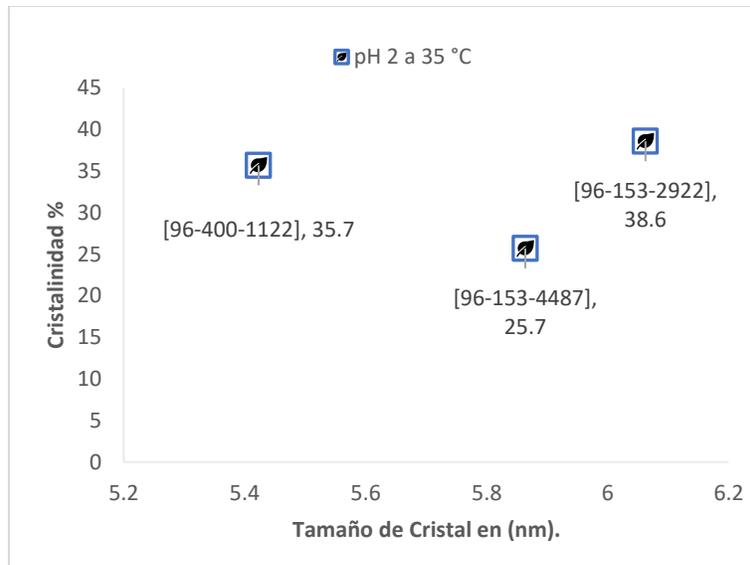


Figura 50. Cristalinidad de las fases reconocidas de la experimentación pH 2 a 25 °C.

Al realizar la comparación de la Figura 51 entre la bentonita previa del intercambio catiónico y después del proceso se observa un gran cambio, donde nos indica que a estas condiciones podemos romper las láminas de la bentonita permitiendo la incorporación de las REE, esto puede ser causado por factores de temperatura, lo que nos indica que la eficiencia para un intercambio catiónico es muy buena, en donde podemos percatarnos que los picos presentes efectivamente corresponden a las REE siendo muy presentes, la ventaja de que se puede apreciar de este proceso es que nuestra muestra no estará saturada de Na, pudiendo rescatar las REE con mayor facilidad.

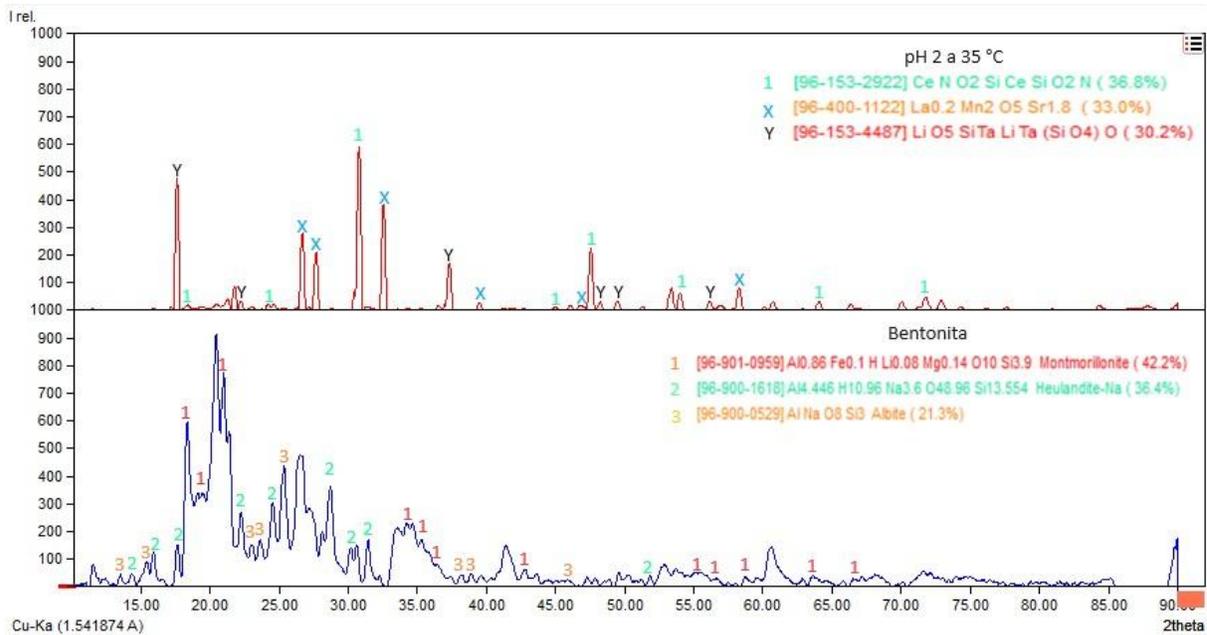


Figura 51. Comparación de difractogramas de DRX, entre la bentonita sin intercambio y posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 35 °C.

pH 2 a 40°C.

Para la siguiente experimentación se llevó a cabo bajo condiciones de pH de 2, temperatura de 40 °C y una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al realizar la interpretación del difracto grama de la Figura 52 se localizaron 15 picos, de los cuales el PDF con mayor similitud es [96-412-6046] cuyo sistema cristalino presente es de tipo monoclinico, con un parámetro de red de ($a=5.1800 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=5.6123$), los últimos picos presentes corresponden al PDF [96-153-5879] cuyo sistema cristalino presente es de tipo ortorrómbico, con un parámetro de red de ($a=9.7480 \text{ \AA}$) y una distancia Inter planar de ($d=4.0455$).

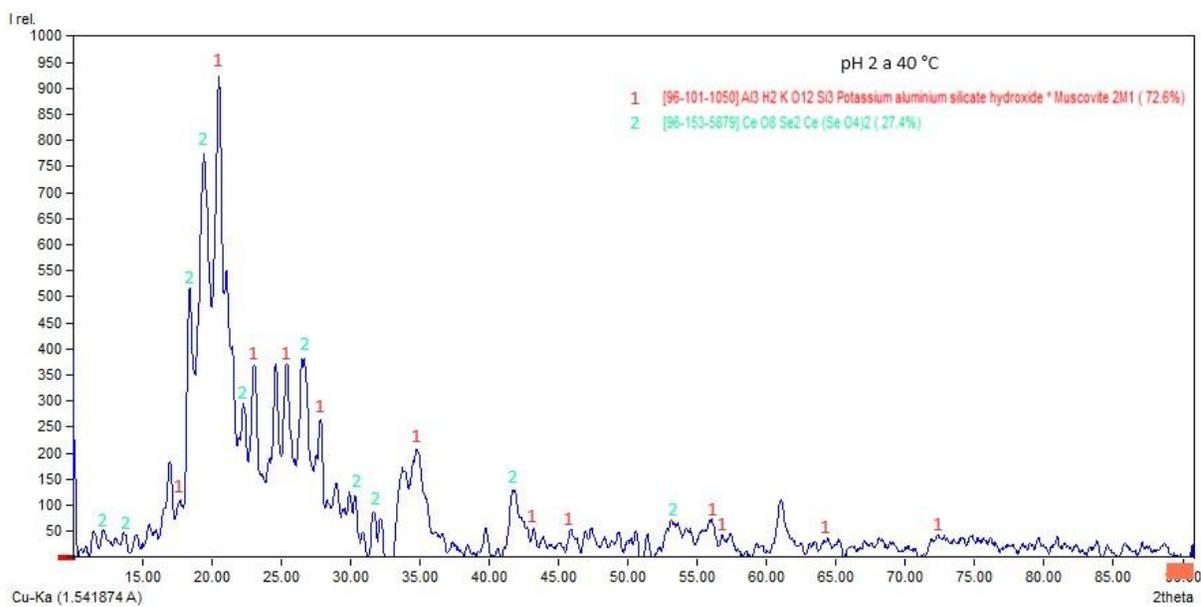


Figura 52. DRX de la bentonita posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 40 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 9, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (27 y 28).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 9. Ecuación de Scherrer.

Tabla 27. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-101-1050].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.38575	20.37	0.9842	4.0611
2	40.0635	0.35229	22.99	0.9799	4.4663
3	39.7478	0.34295	25.22	0.9759	4.6070
4	22.7127	1.2807	34.52	0.9550	1.2607
Tamaño de cristal promedio: 3.5987 (nm)					

Tabla 28. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-153-5879].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.64396	19.4	0.9857	2.4291
2	66.1653	0.35477	18.34	0.9872	4.4024
3	40.694	0.58741	26.48	0.9734	2.6965
4	37.594	0.29025	22.12	0.9814	5.4128
Tamaño de cristal promedio: 3.7351 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 53, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 2 a 40 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 46.8% - 53.2%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-153-5879] con un 53.2% y un tamaño de cristal de 3.7351 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.59 – 3.73nm.

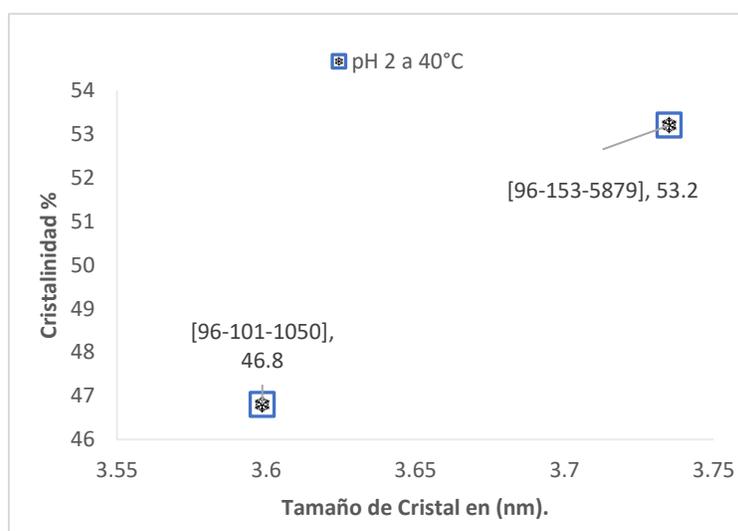


Figura 53. Cristalinidad de las fases presentes en la experimentación pH 2 a 40 °C.

Al realizar la comparativa de la Figura 54 entre la bentonita sin intercambio catiónico y posterior al intercambio catiónico, podemos apreciar que la estructura no cambio considerablemente, sino solamente se aparecieron pocos picos y algunos anteriormente presentes disminuyeron su intensidad o simplemente desaparecieron, esto nos indica que efectivamente hubo un intercambio catiónico, sin embargo, debido a que la estructura inicial sigue muy presente podemos inferir que el intercambio de las REE no se presentó entre la estructura interna del mineral, sino solamente las REE quedaron absorbidas en la superficie del mineral, de igual manera se observa que conforme va aumentando la temperatura hay una mayor preferencia por ciertos tipos de REE, indicándonos que para hacer una recuperación selectiva podemos hacer variación de temperaturas y obtener las REE deseadas y la siguiente ventaja es que en este tipo de procedimientos donde el Na no es mucho podemos evitar generar nuevos compuestos con las REE siendo estas más puras y evitando una sobresaturación del mineral, lo que nos impediría tener la mayor absorbancia posible.

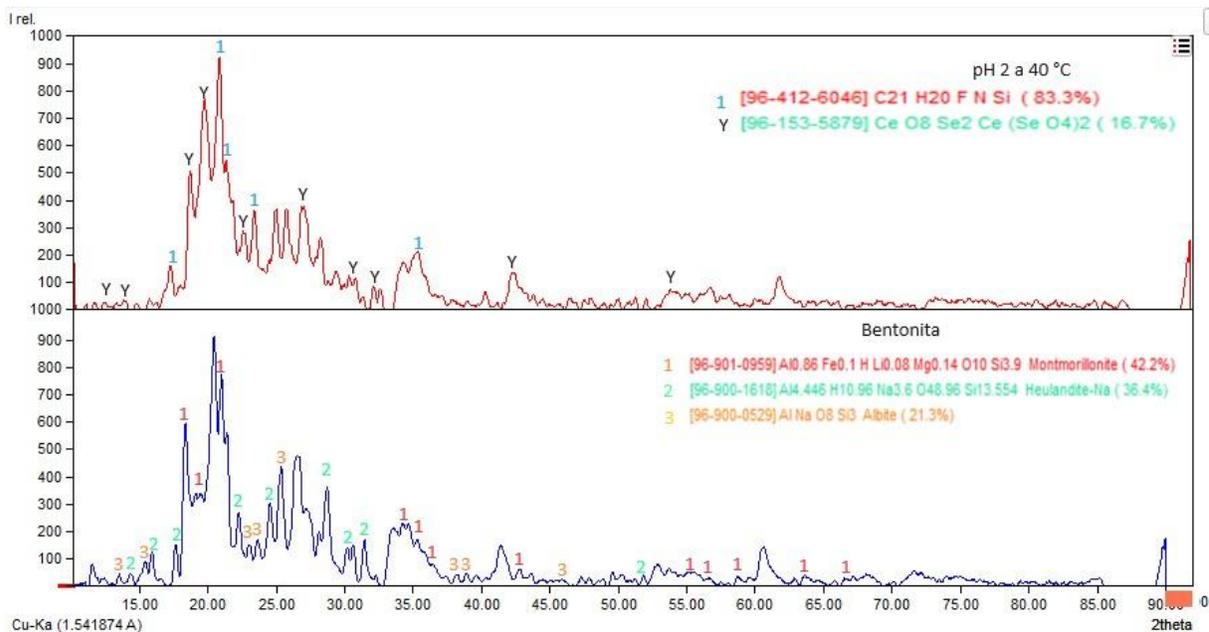


Figura 54. Comparación de difractogramas de DRX del mineral bentonítico antes de intercambio y posterior al intercambio en condiciones de pH 2 a 40 °C.

pH 2 a 55°C.

La siguiente experimentación se llevó a cabo bajo condiciones de pH 2, con temperatura de 55 °C y a una velocidad de agitación de 1000 rpm.

El Difractograma se representa en la Figura 55 en donde se localizaron 20 picos presentes de los cuales el PDF con mayor similitud es [96-100-1858] cuyo sistema cristalino presente es de tipo trigonal (Hexagonal), con un parámetro de red de ($a=8.2648 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d=3.7804$), los últimos picos presentes pertenecen al PDF [96-700-0101] cuyo sistema cristalino es de tipo ortorrómbico, con un parámetro de res de ($a=16.2230 \text{ \AA}$) y una distancia interplanares de ($d=4.7798$).

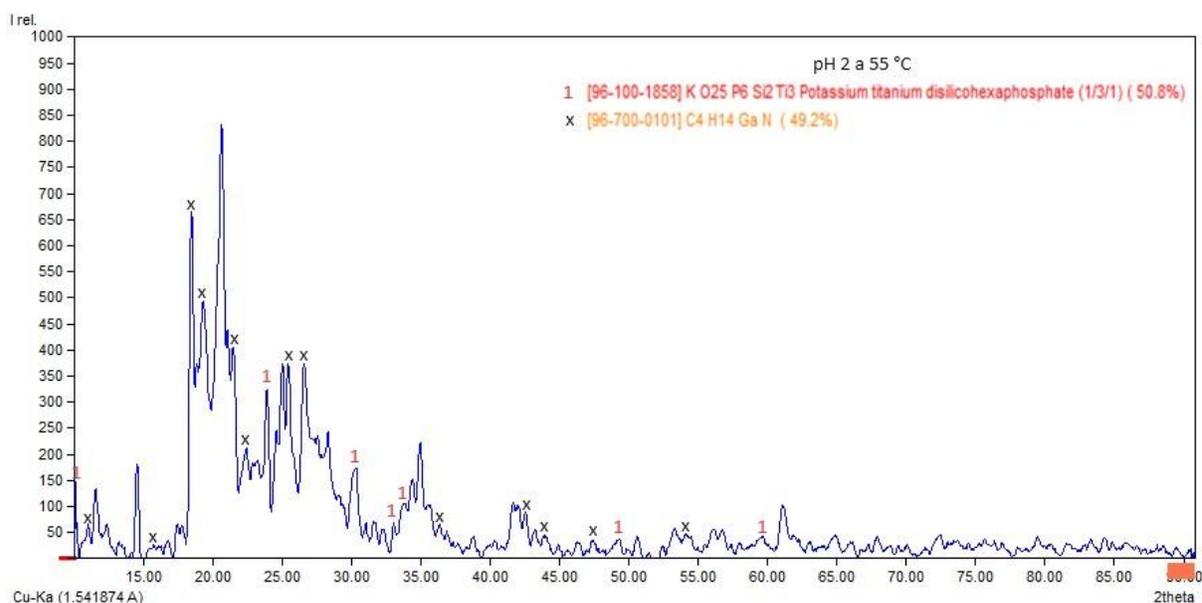


Figura 55. DRX mineral bentonítico posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 55 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 10, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (29 y 30).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 10. Ecuación de Scherrer.

Tabla 29. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-100-1858].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.31823	23.77	0.9786	4.9513
2	53.6354	0.57737	30.26	0.9653	2.7664
3	33.6366	1.36345	33.66	0.9572	1.1815
4	11.8178	0.64426	48.98	0.9100	2.6298
Tamaño de cristal promedio: 2.8822 (nm)					

Tabla 30. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-700-0101].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.40254	18.53	0.9870	3.8810
2	74.123	0.56966	19.21	0.9860	2.7451
3	60.5259	0.39744	21.44	0.9825	3.9484
4	56.1399	0.45991	25.42	0.9755	3.4368
Tamaño de cristal promedio: 3.5028 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 56, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 2 a 55 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 21% - 79%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-700-0101] con un 79% y un tamaño de cristal de 3.5028 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 2.88 – 3.50 nm.

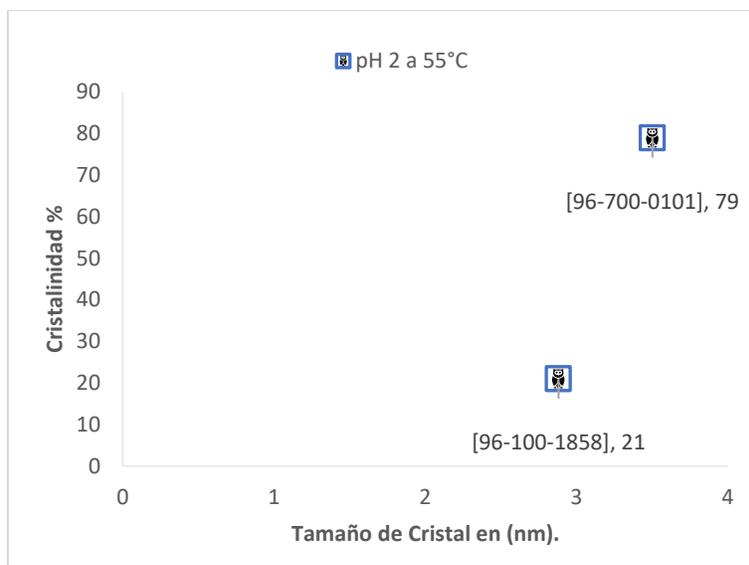


Figura 56. Cristalinidad de las fases presentes en la experimentación pH 2 a 55 °C.

En la siguiente Figura 57 se comparó la bentonita inicial contra la bentonita con el intercambio catiónico observando de que no hay un cambio muy notable en la estructura del mineral, sin embargo si existe evidencia que se realizó un intercambio catiónico, pero este intercambio no presenta una buena eficiencia de elementos de REE absorbidos, pero de igual manera como en los casos anteriores se ve una preferencia selectiva en el tipo de REE absorbido dentro del mineral, pero al no haber cambios muy considerables en la estructura inicial, indica que solo el intercambio se generó en la parte superficial del mineral.

En donde los elementos encargados de generar este intercambio son el Na, Fe y Mg, estos elementos que se mencionan corresponden a los picos que disminuyeron o picos que desaparecieron para la incorporación de las REE.

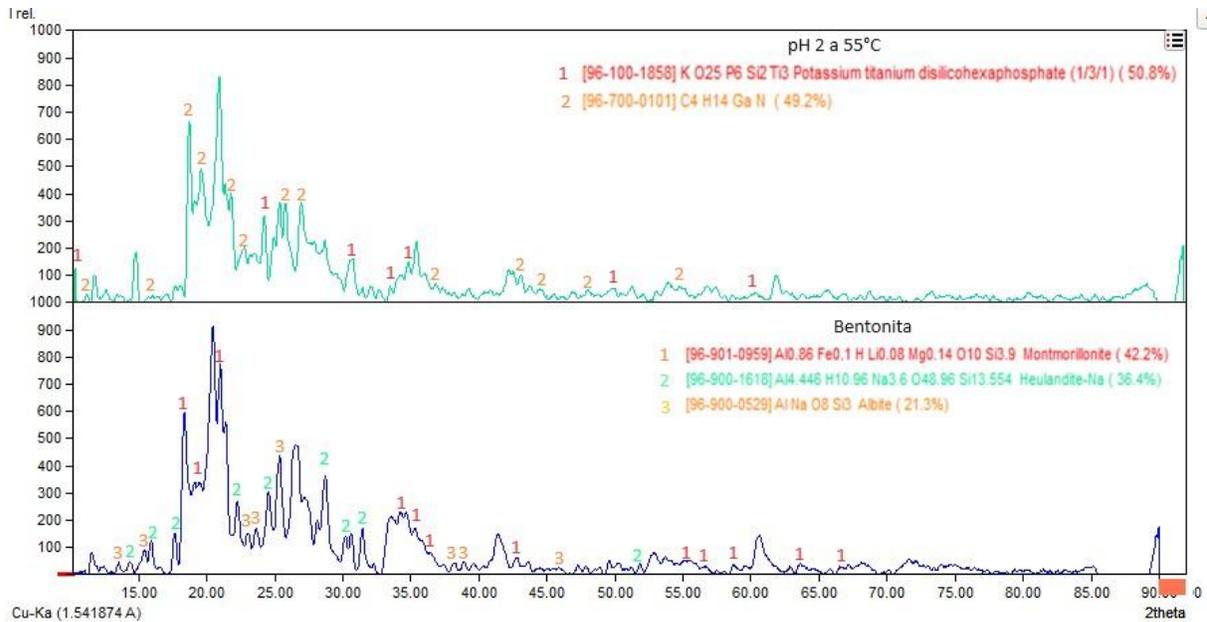


Figura 57. Comparación de difractogramas DRX entre la bentonita sin intercambio y la bentonita posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 55 °C.

pH 2 a 65°C.

La siguiente experimentación trabajo bajo condiciones de pH 2, con temperatura de 65 °C y una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al realizar la interpretación del Difractograma de la Figura 58 se localizaron 20 picos presentes, de los cuales el primer PDF con mayor similitud encontrado es [96-101-1050] cuyo sistema cristalino presente es de tipo monoclinico, con un parámetro de red de ($a=5.1800$ Å) y una distancia inter planar de ($d=3.2742$), los últimos picos presentes corresponden al PDF [96-450-3104] cuyo sistema cristalino presente es de tipo monoclinico, con un parámetro de red de ($a=9.6829$) y una distancia inter planar de ($d=5.2142$).

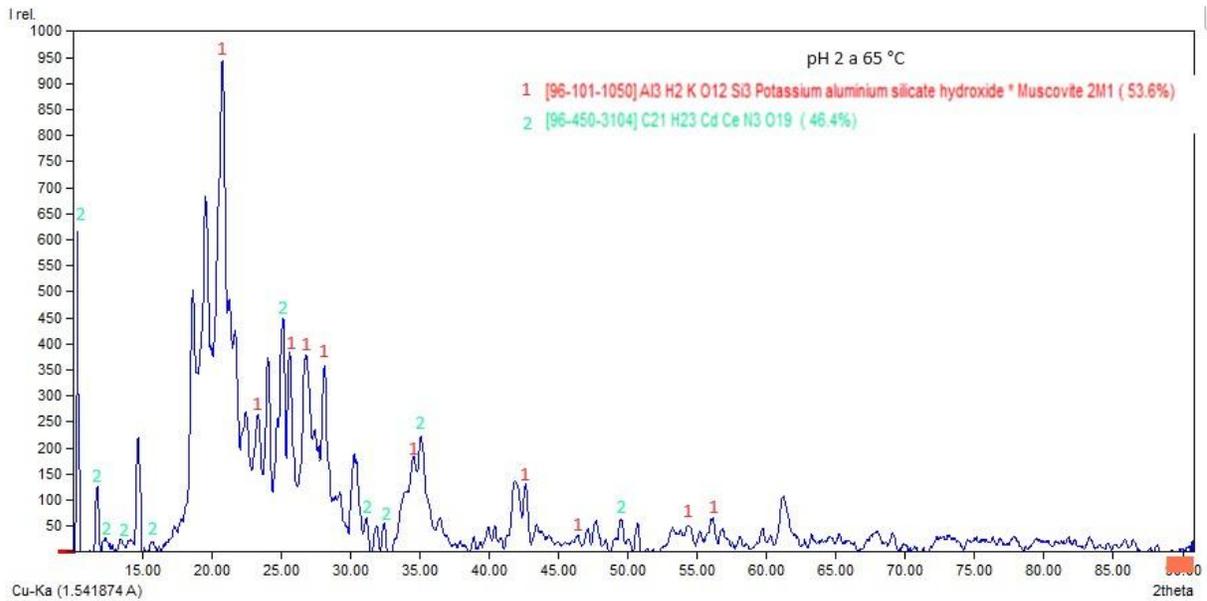


Figura 58. DRX del mineral bentonítico después del intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 65 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 11, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (31 y 32).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 11. Ecuación de Scherrer.

Tabla 31. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico [96-101-1050].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.46377	20.71	0.9837	3.3797
2	40.8669	0.28243	25.47	0.9754	5.5970
3	39.6283	0.61573	26.73	0.9729	2.5738
4	37.1521	0.36194	27.99	0.9703	4.3903
Tamaño de cristal promedio: 3.9852 (nm)					

Tabla 32. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico [96-450-3104].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.28601	24.98	0.9763	5.5217
2	50.6585	0.47601	34.96	0.9538	3.3960
3	26.316	0.28833	11.79	0.9947	5.3760
4	13.8165	0.42319	49.23	0.9091	4.0076
Tamaño de cristal promedio: 4.5753 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material de ocupo el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posterior poderla graficarla, en la Figura 59, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 2 a 65 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 23.7% - 76.3%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-101-1050] con un 76.3% y un tamaño de cristal de 3.9852 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.98 – 4.57 nm.

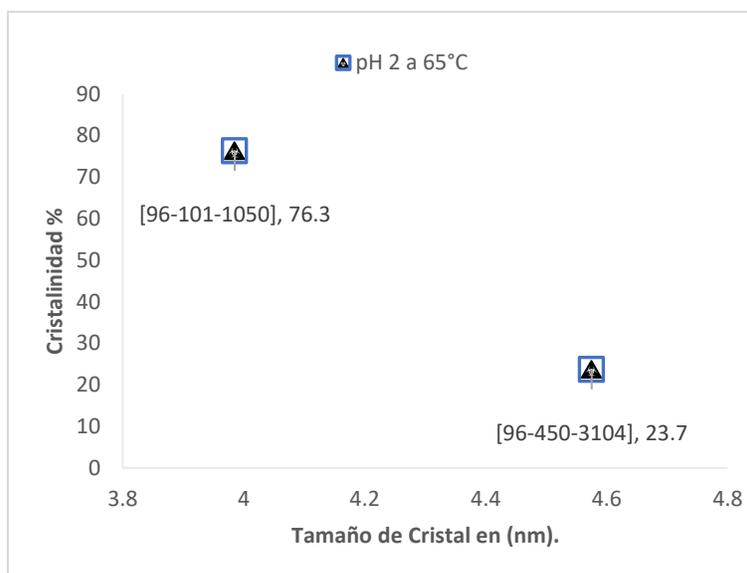


Figura 59. Cristalinidad de las fases presentes en la experimentación pH 2 a 65 °C.

Al realizar la comparación de la Figura 60 de la bentonita antes y después del intercambio catiónico, se observan nuevos picos indicando la incorporación de REE en el mineral, sin embargo, mantiene en su mayoría su estructura inicial.

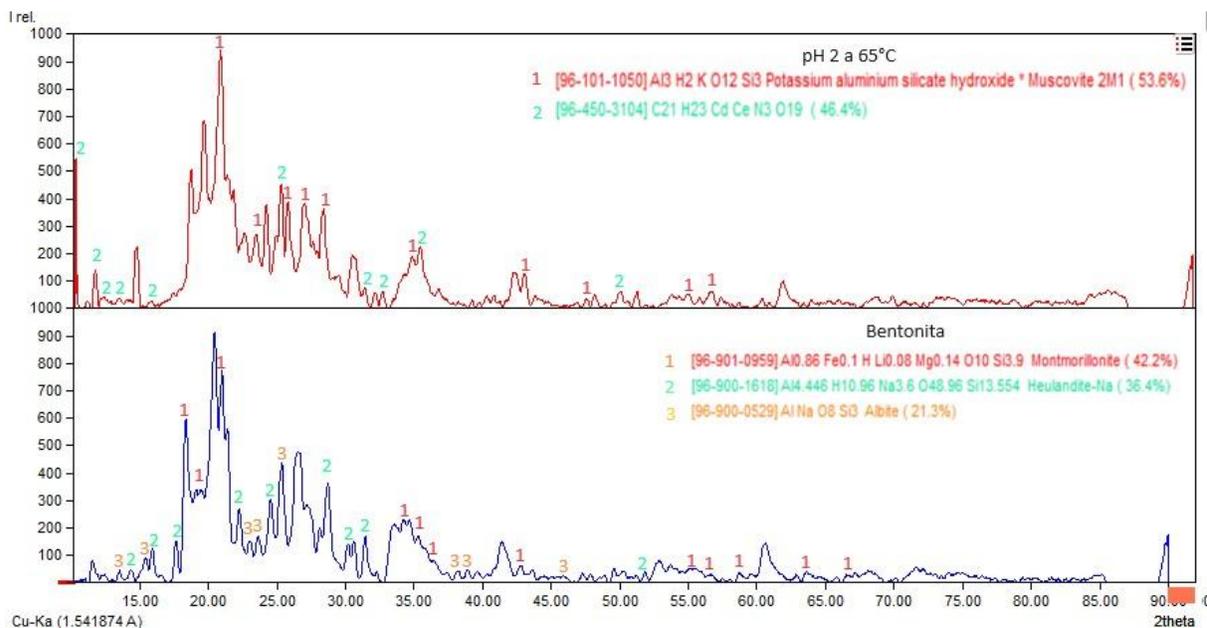


Figura 60. Comparación de difractogramas de DRX entre el mineral bentonítico sin intercambio y posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 65 °C.

pH 2 a 75°C.

Finalmente, el último estudio se realizó bajo las condiciones de 75 °C, con un pH de 2 y una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Al realizar la interpretación del Difractograma de la Figura 61 se localizaron 15 picos, el PDF con mayor coincidencia es [96-101-1050] cuyo sistema cristalino es de tipo monoclinico, con un parámetro de red de (a= 5.1800 Å) y una distancia inter planar de (d=3.8640), finalmente los últimos picos coincidieron con el PDF [96-434-3243]

cuyo sistema cristalino es de tipo ortorrómbico, con un parámetro de red de ($a=16.9527 \text{ \AA}$) y una distancia inter planar de ($d= 5.2290$).

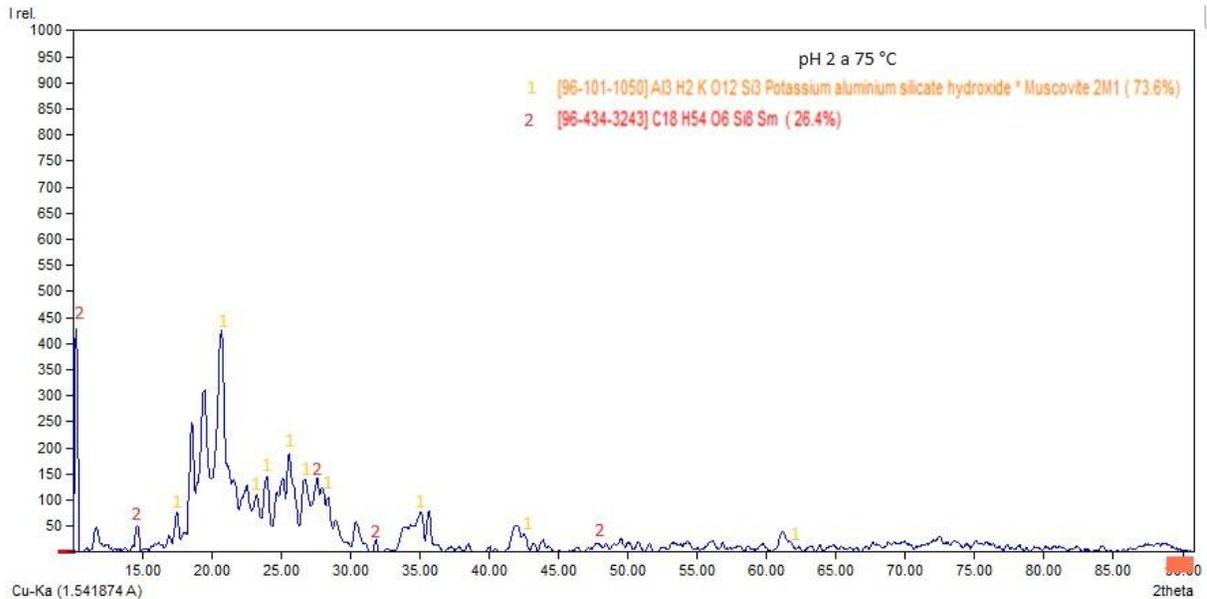


Figura 61. DRX de la bentonita posterior al intercambio catiónico bajo condiciones de pH 2 a 75 °C.

Para determinar el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de (Scherrer) como se muestra en la ecuación 12, se observa el tamaño promedio de cada fase presente en las siguientes tablas (33 y 34).

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Ecuación 12. Ecuación de Scherrer.

Tabla 33. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-101-1050].

Picos	Intensidad %	FWHM	2 Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.40153	20.63	0.9838	3.9031
2	44.7558	0.75664	25.49	0.9754	2.0893
3	34.9651	0.37022	23.84	0.9784	4.2565
4	26.5744	0.33312	23.1	0.9798	4.7242
Tamaño de cristal promedio: 3.7433 (nm)					

Tabla 34. Determinación del tamaño de cristal promedio de la bentonita después del intercambio catiónico. [96-434-3243].

Picos	Intensidad %	FWHM	2Θ	Cos (Θ) (rad)	TC (nm)
1	100	0.38336	10.25	0.9960	4.0381
2	32.8754	0.36715	27.46	0.9714	4.3231
3	12.047	0.29197	14.63	0.9919	5.3243
4	5.5982	0.35547	31.66	0.9621	4.5085
Tamaño de cristal promedio: 4.5485 (nm)					

Para determinar la cristalinidad del material se usó el programa ORIGIN para determinar el área bajo la curva de cada pico perteneciente a cada fase y posteriormente graficarla, en la Figura 62, se muestra la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad.

Como se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico a condiciones de pH 2 a 75 °C, tiene zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 19% - 81%, y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-101-1050] con un 81% y un tamaño de cristal de 3.7433 (nm). Mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 3.74 – 4.5485 nm.

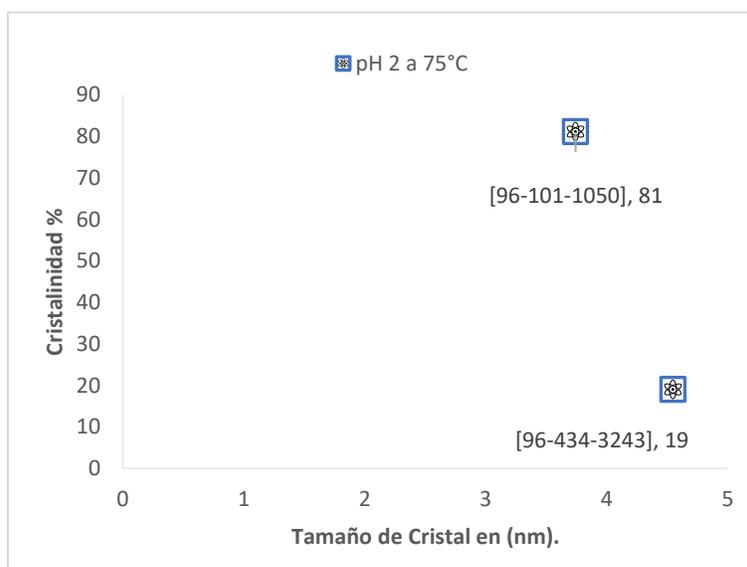


Figura 62. Cristalinidad de las fases presentes en la experimentación pH 2 a 75 °C.

Comparando los procesos antes y después del intercambio catiónico del mineral bentonítico, como se muestra en la Figura 63, en este caso en especial se observa la disminución de la intensidad de la mayoría de picos indicando que entre mayor temperatura la estructura se ira separando para generar nuevas fases, permitiendo la incorporación de las REE dentro del mineral, analizando todos los casos experimentales que se llevaron a cabo con variación de temperatura podemos determinar que controlando la temperatura y trabajando con un pH de 2 podemos llevar a cabo una absorción selectiva de REE.

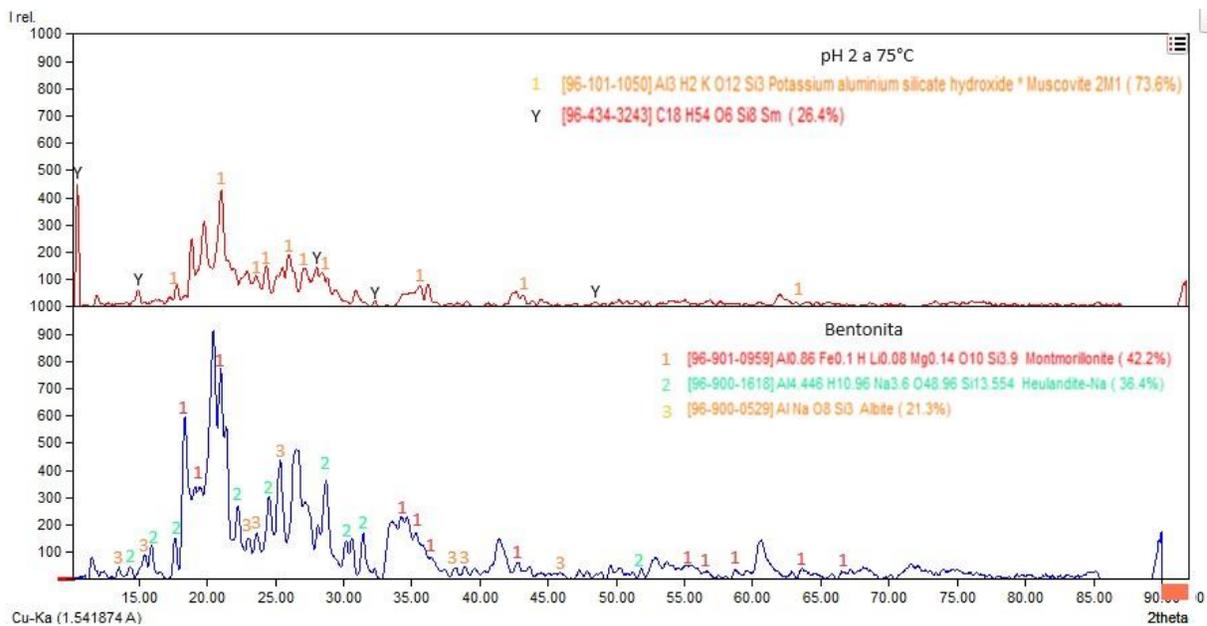


Figura 63. Comparativa de difractogramas DRX del mineral bentonítico antes y posterior al intercambio catiónico en condiciones de pH 2 a 75 °C.

Resultados de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La siguiente tabla de imágenes nos muestra la evolución de la morfología del mineral posterior al intercambio catiónico, de la experimentación con variación de pH de 1 a 11, con una temperatura de 25 °C.

La micrografía 1 (pH 1 a 25 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Se observa una distribución heterogénea de partículas a una escala de 10 micrómetros. Se identifican partículas dispersas de morfología anhedral. Asimismo, mantiene su estructura inicial sin cambios notables, presentando una estructura laminar y escalonada, sin embargo, se ven pequeñas incrustaciones en las porosidades, lo que nos indica la presencia partículas de tierras raras, pero en bajas cantidades.

La micrografía 2 (pH 2 a 25 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Se observa una distribución heterogénea de partículas a una escala de 10 micrómetros. Se identifican partículas dispersas de morfología anhedral. Asimismo, se observan partículas con una forma irregular únicamente en la superficie, indicando que este son elementos de tierras raras, además en algunas zonas se presentan estructuras con forma hexagonal y cubica lo que nos indica una estructura típica de los elementos de REE.

La micrografía 3 (pH 5 a 25 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Se observa una distribución heterogénea de partículas a una escala de 10 micrómetros. Se identifican partículas dispersas de morfología anhedral. Asimismo, se aprecian filosilicatos aciculares, típicos de ciertos tipos de arcillas. Algunas partículas presentan una morfología escalonada con maclas del tipo Carlsbad, lo que sugiere la presencia de aluminosilicatos. También se evidencia la presencia de bentonitas, las cuales muestran variabilidad en su tamaño y una morfología irregular notable, caracterizada por la existencia de poros y espacios típicos de Inter crecimientos,

entre las capas laminares, señalando que hubo un hinchamiento que favoreció al proceso de intercambio catiónico.

La micrografía 4 (pH 7 a 25 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1,000) Se observa una distribución heterogénea de partículas con un tamaño aproximado de 10 micrómetros. Se identifican cristales con morfologías euédricas y anédricas, que presentan contornos bien definidos y facetas planas, lo que sugiere un crecimiento cristalino bien desarrollado en su estructura. Algunas partículas exhiben una forma hexagonal, lo que es indicativo de la presencia de cuarzo en menor proporción. Además, se observan partículas con una estructura que recuerda a las "rosas del desierto", caracterizadas por su morfología radial o en forma de roseta, lo que indica la presencia de minerales como sulfatos de calcio. En el centro de la imagen, se identifican partículas con una morfología característica de aglomerados, las cuales presentan una similitud a partículas botrioidales, evidenciando la absorción superficial, se observan partículas con morfología de albita y otras con forma de drusa, las cuales sugieren un Inter crecimiento mineral.

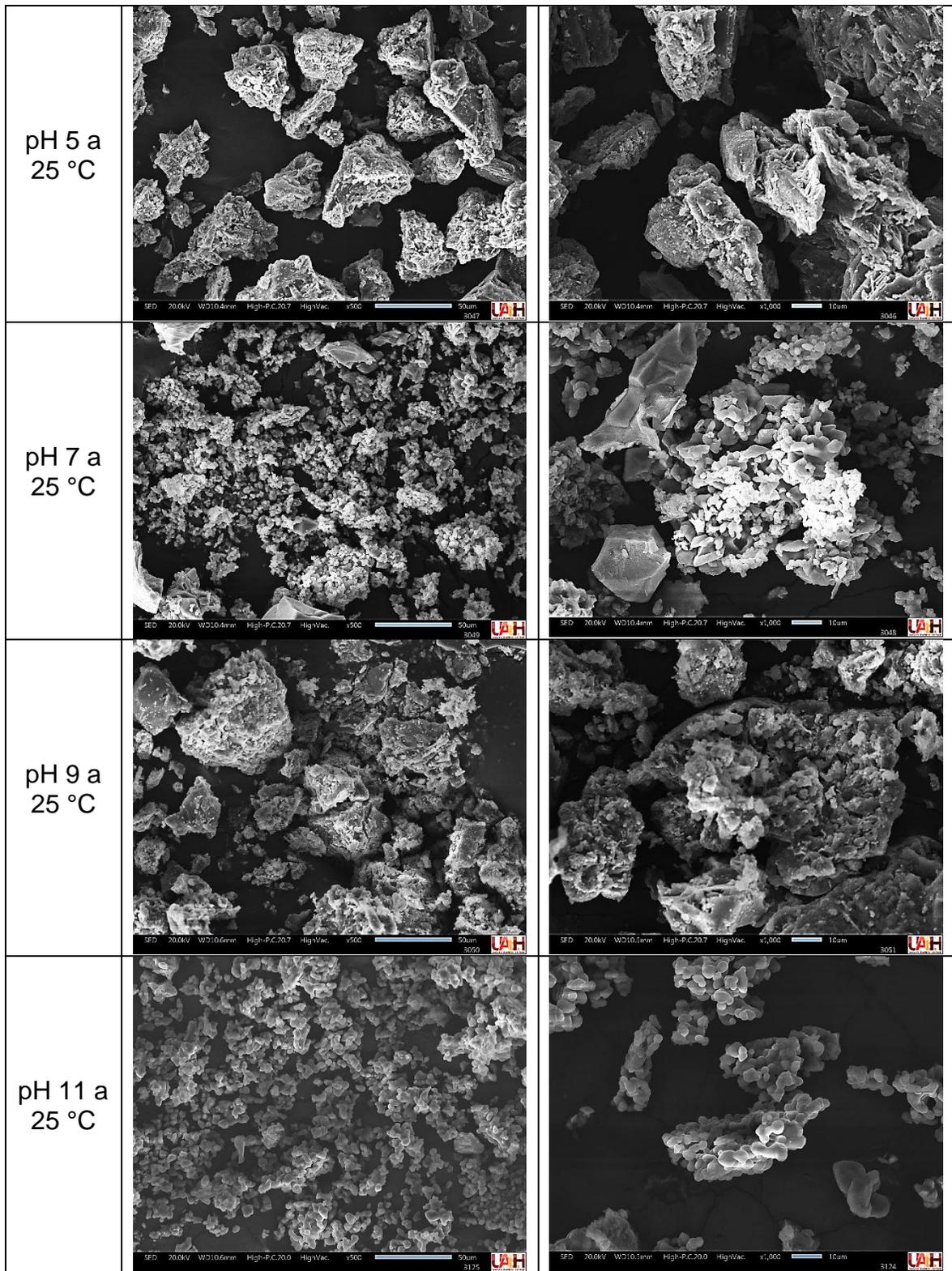
La micrografía 5 (pH 9 a 25 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) El análisis micrográfico revela una distribución heterogénea de partículas a escala de 10 micrómetros. Las partículas se presentan en formaciones aglomeradas, con conglomerados discretos y bien delimitados entre sí. Se observan estructuras radiales o en forma de roseta, comúnmente referidas como "rosas del desierto", lo cual sugiere la presencia de minerales sulfatos. La micrografía también evidencia el hinchamiento del material, esta se observa debido a que ya no presenta su estructura laminar sino, presenta una estructura expandida con muchas porosidades en su interior sin llegar a la sobresaturación. Además, se identifican agregados de mayor tamaño con morfología euédrica, que presentan facetas cristalinas bien desarrolladas y simétricas, así como agregados con una morfología botrioidal.

La micrografía 6 (pH 11 a 25 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Se ha revelado una distribución heterogénea de partículas con un tamaño de 10 micrómetros. Estas

partículas presentan una morfología anhedral y están compuestas principalmente por minerales de arcilla y Sulfatos de sodio, debido a la gran cantidad de este elemento durante la experimentación. Además, podemos observar que las partículas de (Na) cubren en su totalidad a las partículas de la bentonita indicando que en muchos de los casos el proceso que se genero fue absorción y sorción, sin embargo, en algunas zonas se percibe que hubo una sobresaturación del mineral indicado por las partículas de forma anhedral. Las cuales perdieron en su totalidad su estructura inicial.

Tabla 35. Micrografías obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido a magnificaciones de x500 y x1000.

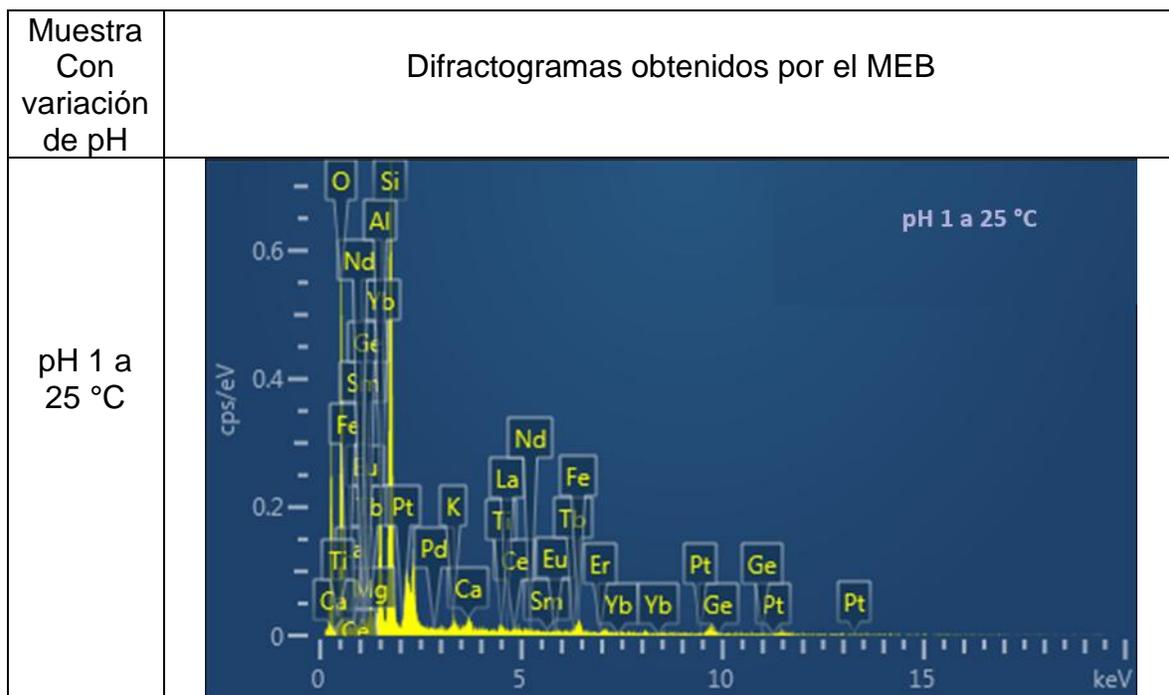
Muestra	Magnificaciones	
	X500	X1000
pH 1 a 25 °C		
pH 2 a 25 °C		

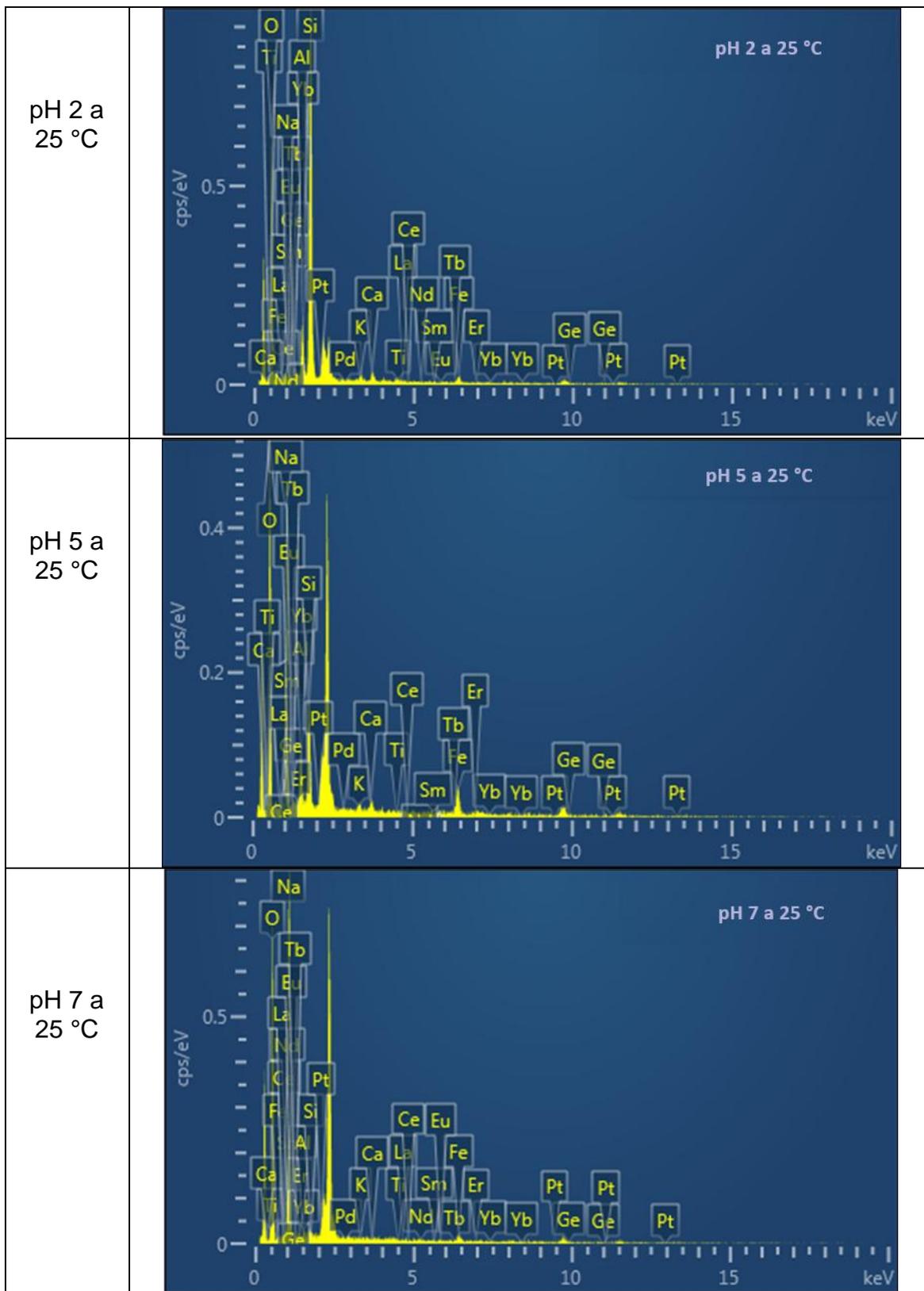


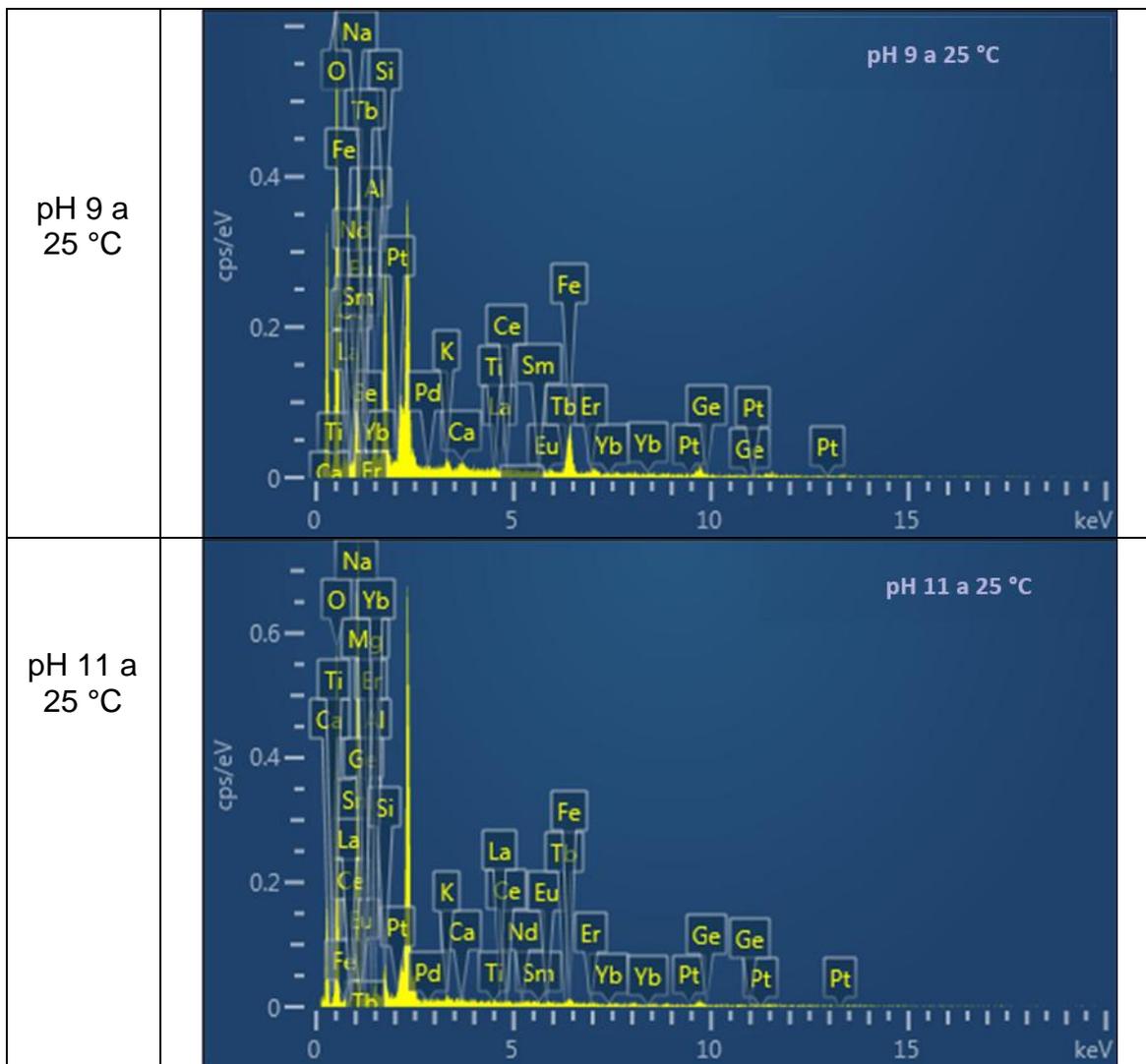
La morfología del mineral cambia con respecto al incremento del pH, como se pudo observar en la tabla de imágenes, observando que del pH 1 a pH 5 se incrementa

la porosidad de las partículas, mientras que del pH 7 al pH 11 existe un hinchamiento en las partículas, este fenómeno es producido por la sobresaturación de las partículas del mineral siendo el Na el responsable de la aparición de este fenómeno, sin embargo tener una sobresaturación del mineral no es bueno, debido a que las REE no se recuperan en su totalidad, haciendo que las partículas de Na sean depositas en el mineral bentonitico en mayor cantidad.

La presencia de los elementos de REE se confirmaron con la ayuda de los espectros de EDS y por el mapeo elemental, la siguiente tabla de imágenes muestra la presencia de estos elementos, de la experimentación de variación de pH.







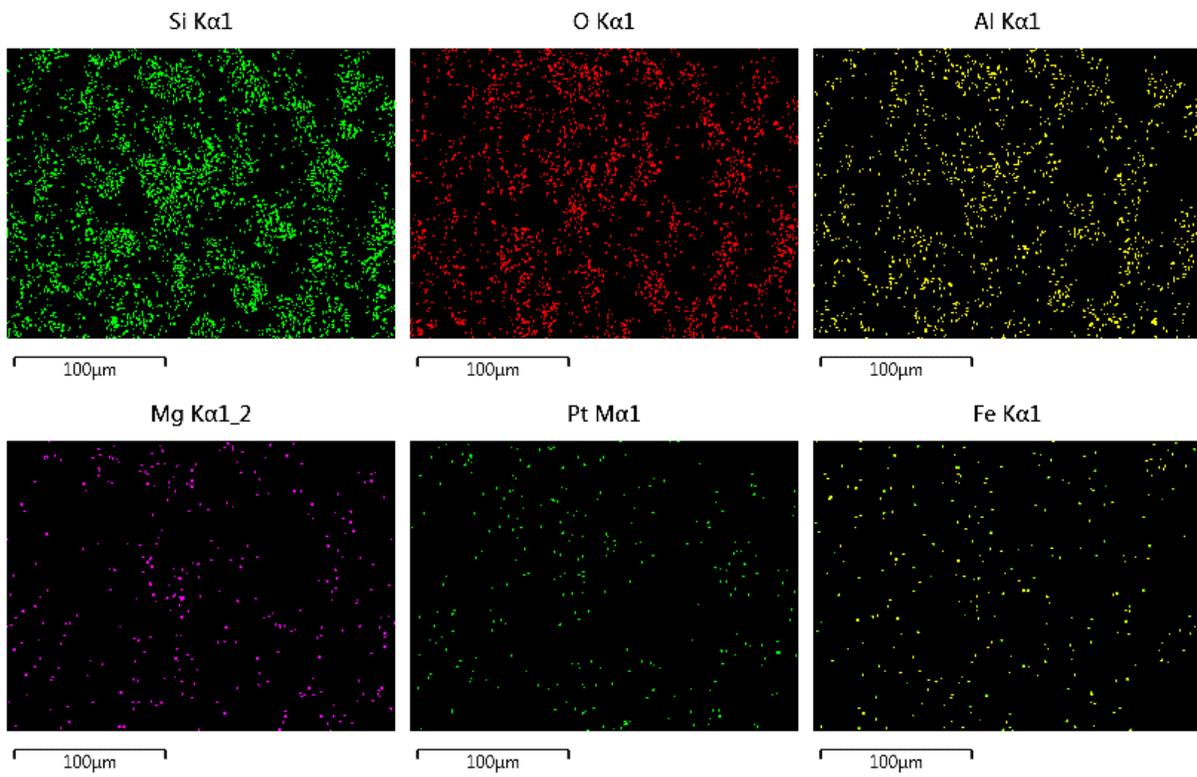


Figura 64. Mapeo elemental pH 1 a 25 °C.

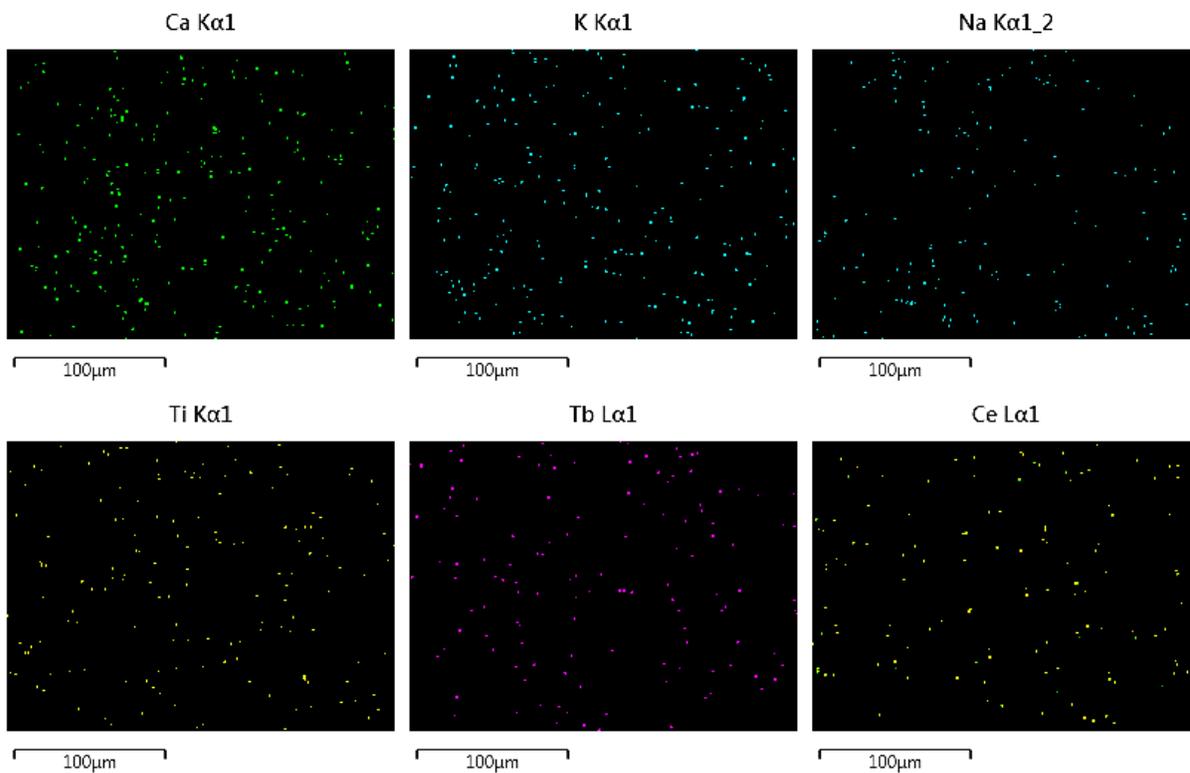


Figura 65. Mapeo elemental pH 1 a 25 °C.

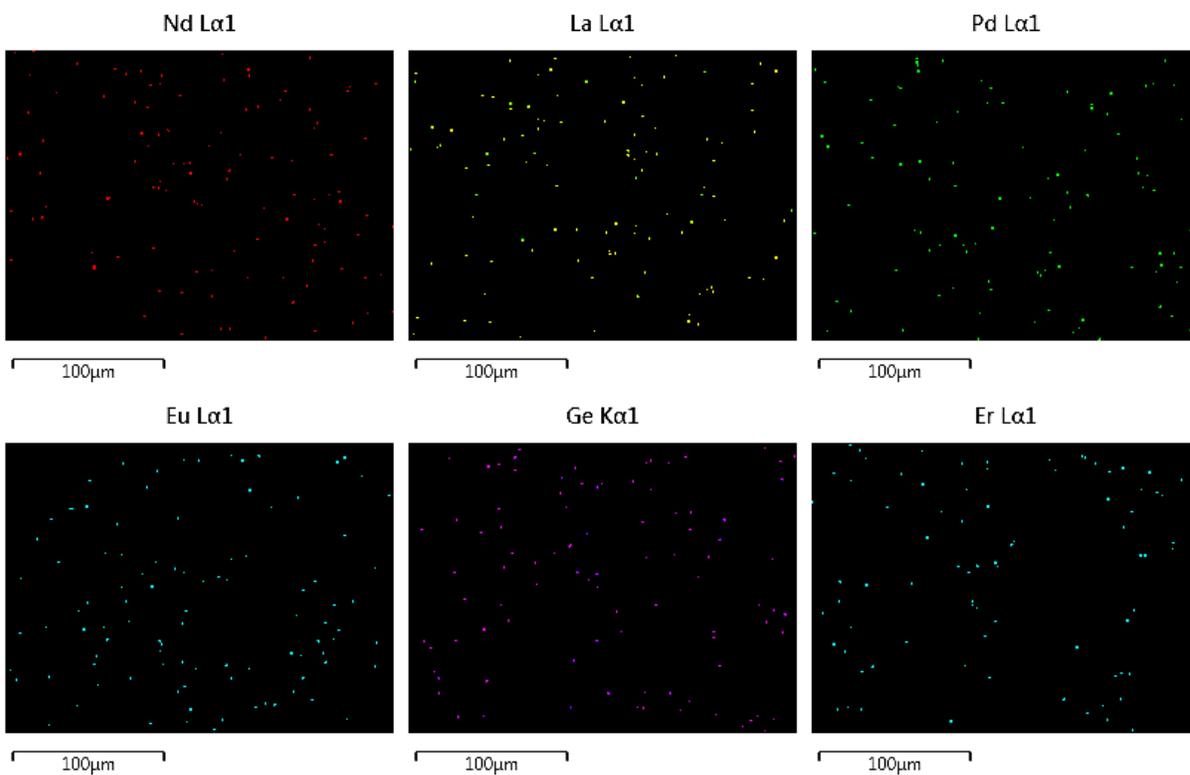


Figura 66. Mapeo elemental pH 1 a 25 °C.

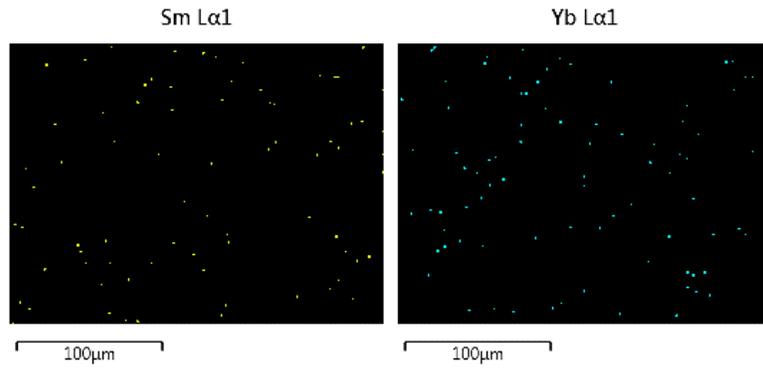


Figura 67. Mapeo elemental pH 1 a 25 °C.

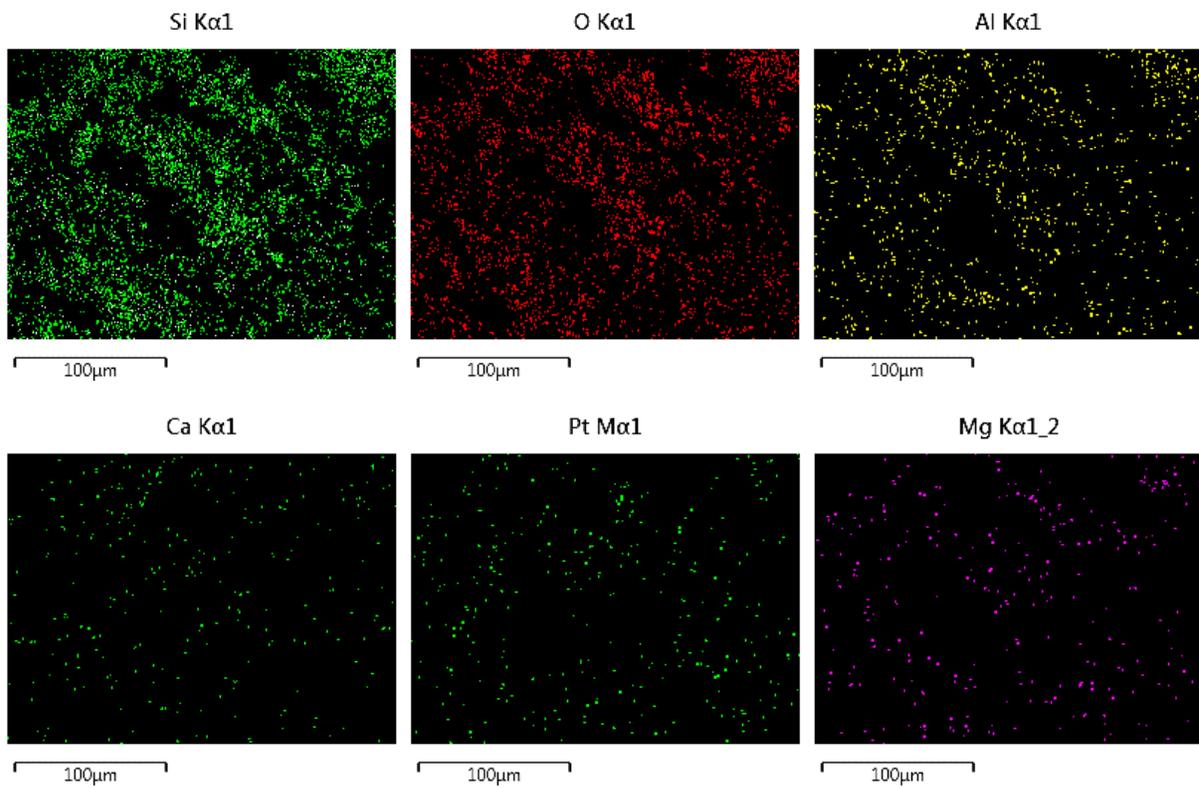


Figura 68. Mapeo elemental pH 2 a 25 °C.

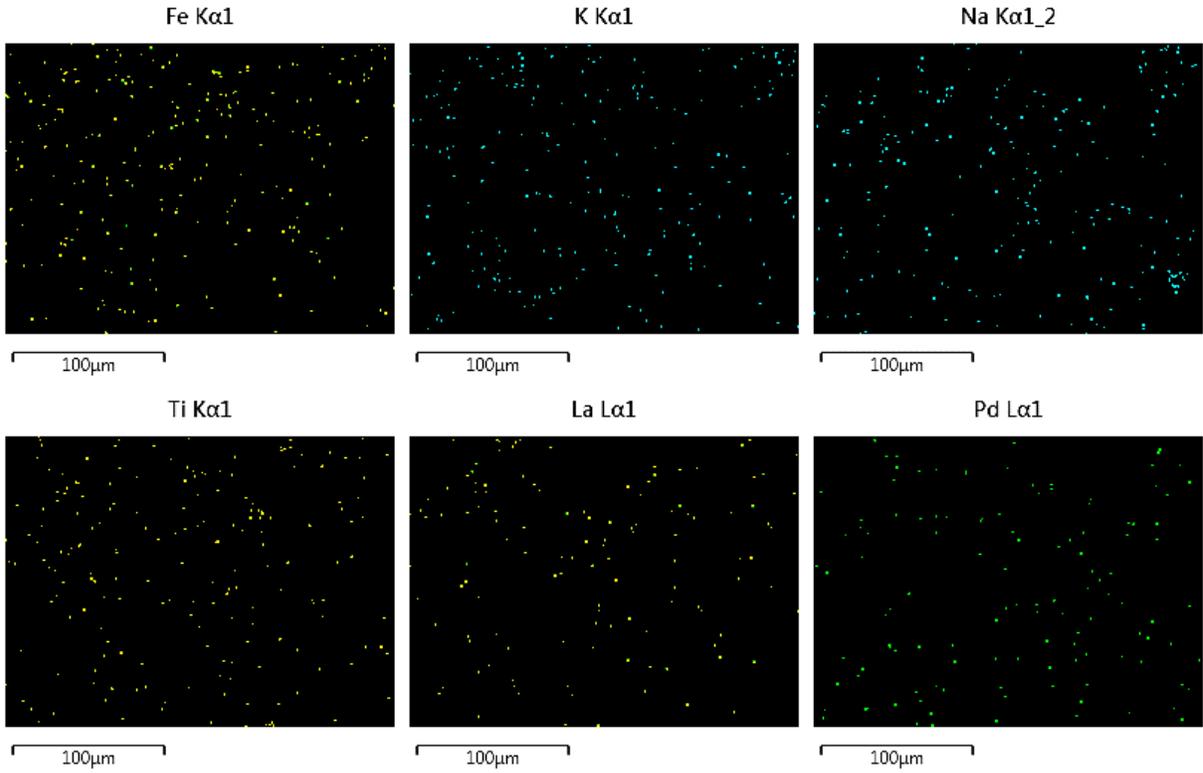


Figura 69. Mapeo elemental pH 2 a 25 °C.

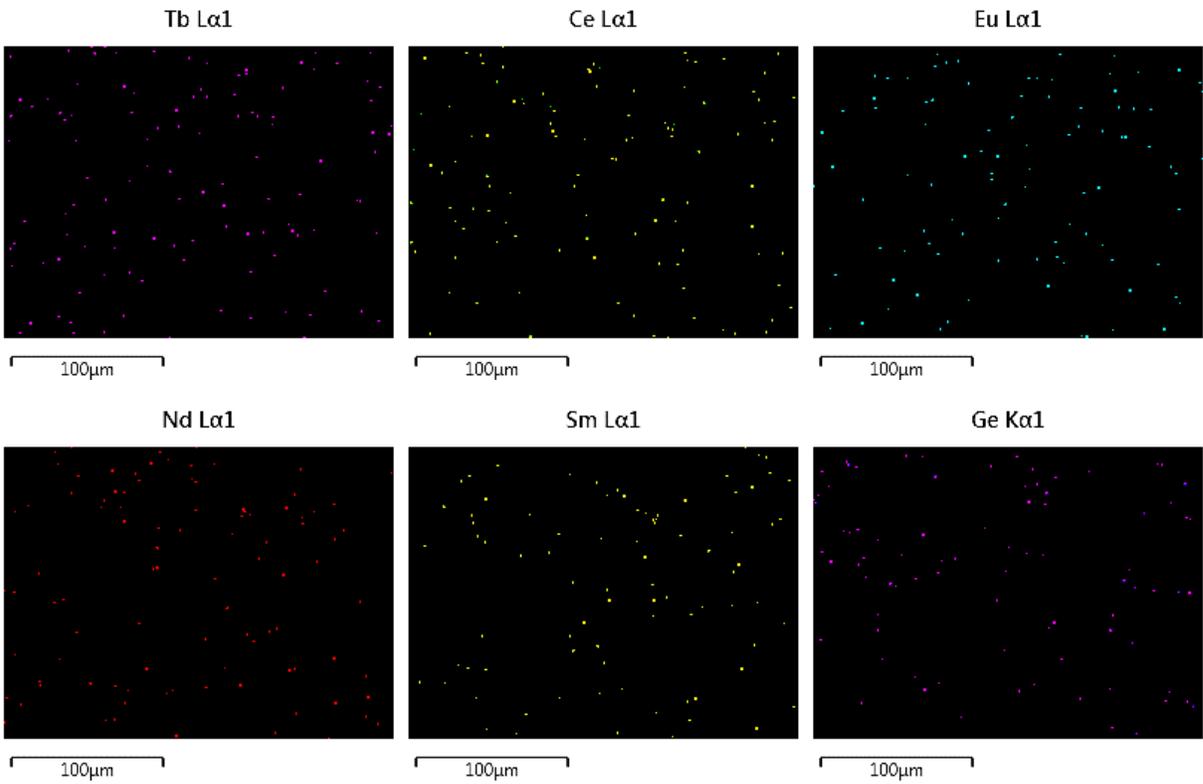


Figura 70. Mapeo elemental pH 2 a 25 °C.

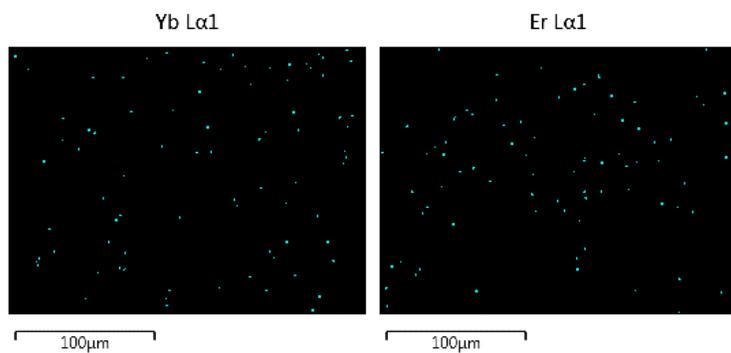


Figura 71. Mapeo elemental pH 2 a 25 °C.

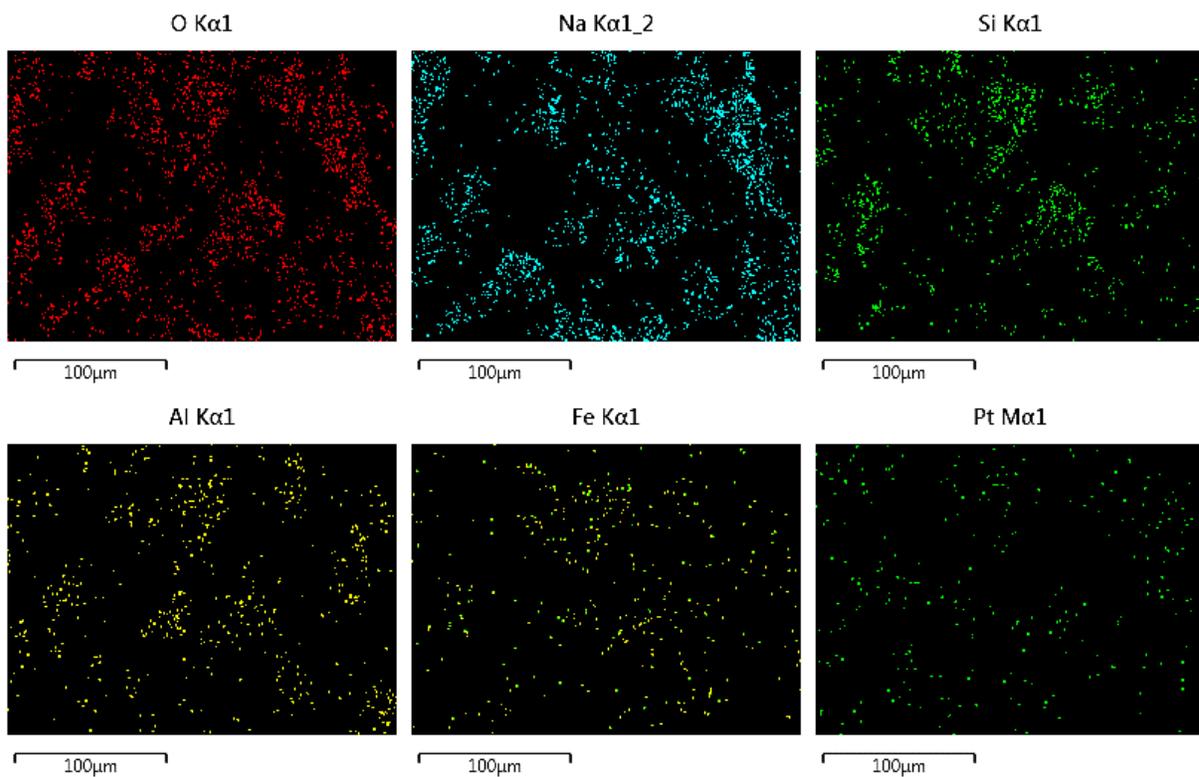


Figura 72. Mapeo elemental pH 5 a 25 °C.

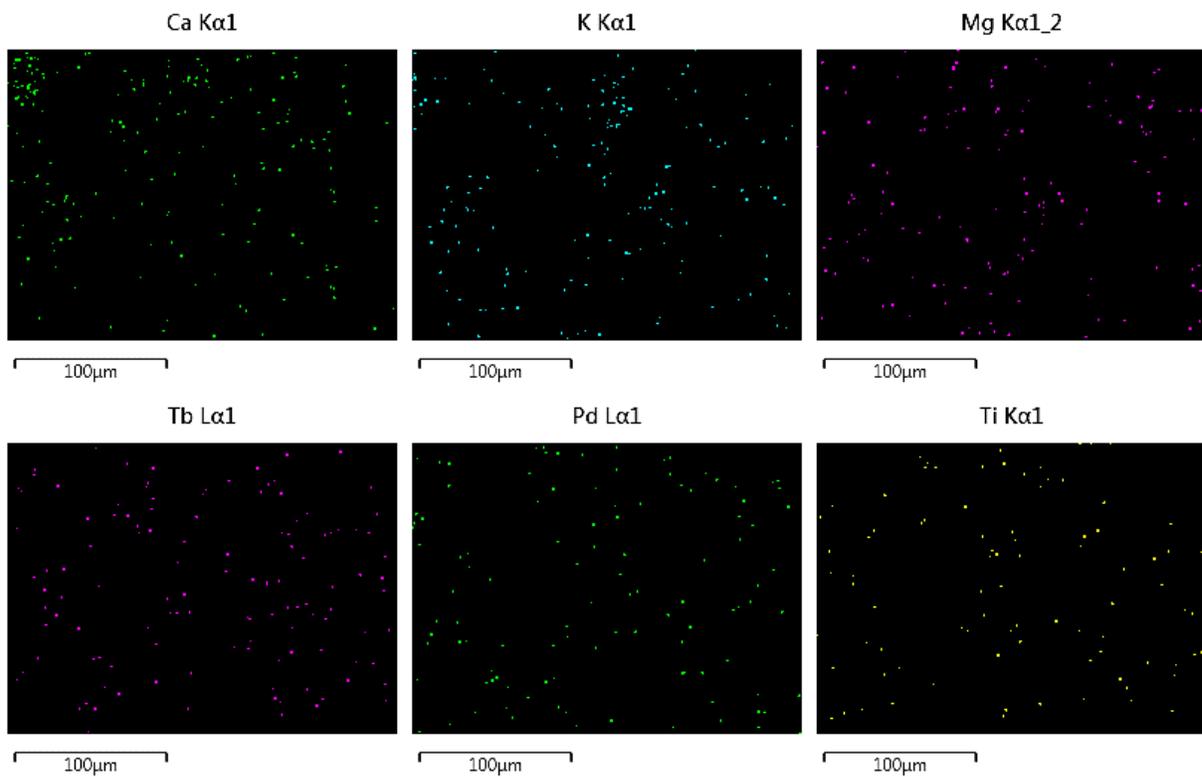


Figura 73. Mapeo elemental pH 5 a 25 °C.

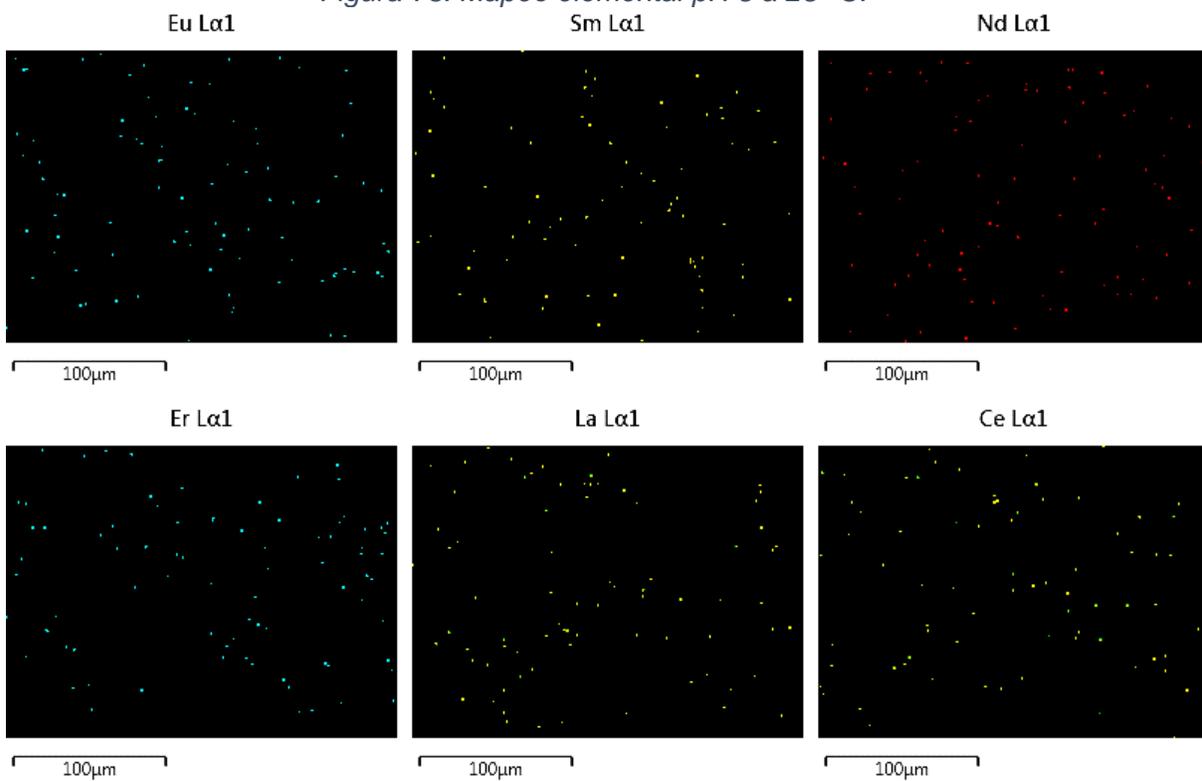


Figura 74. Mapeo elemental pH 5 a 25 °C.

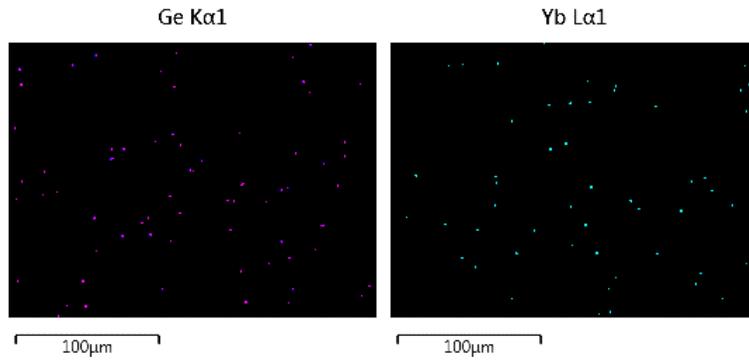


Figura 75. Mapeo elemental pH 5 a 25 °C.

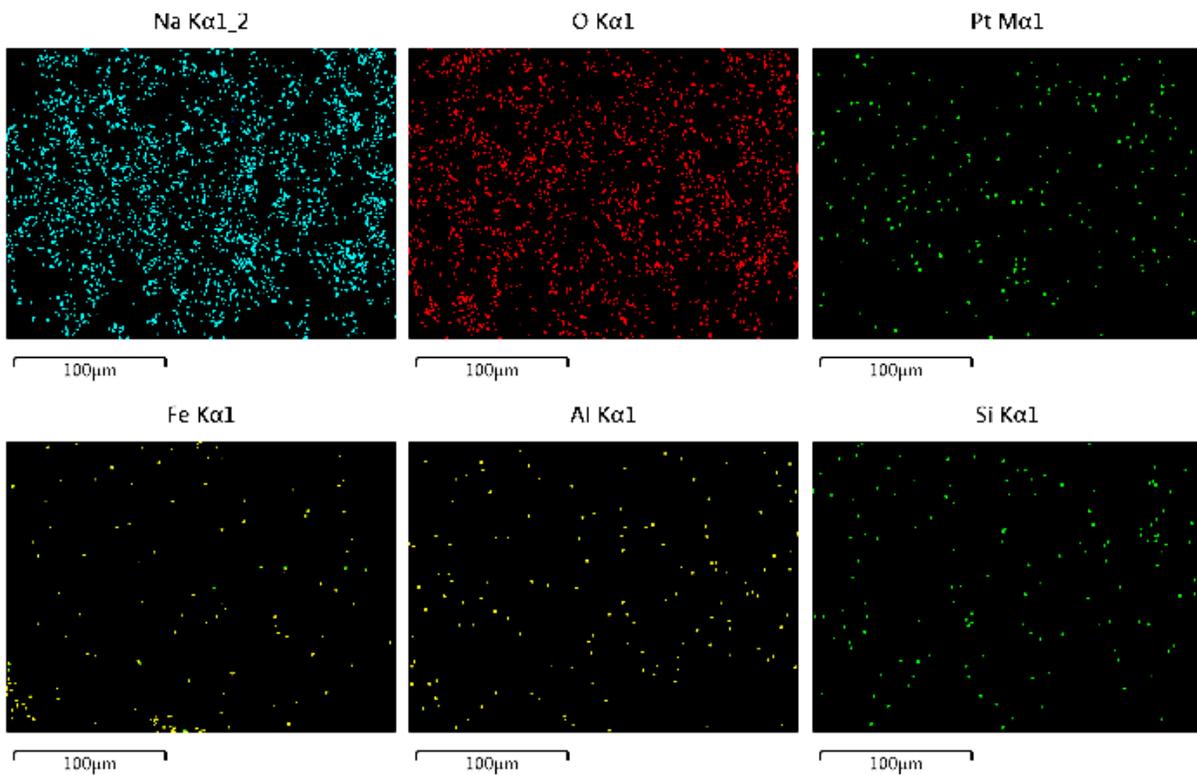


Figura 76. Mapeo elemental pH 7 a 25 °C.

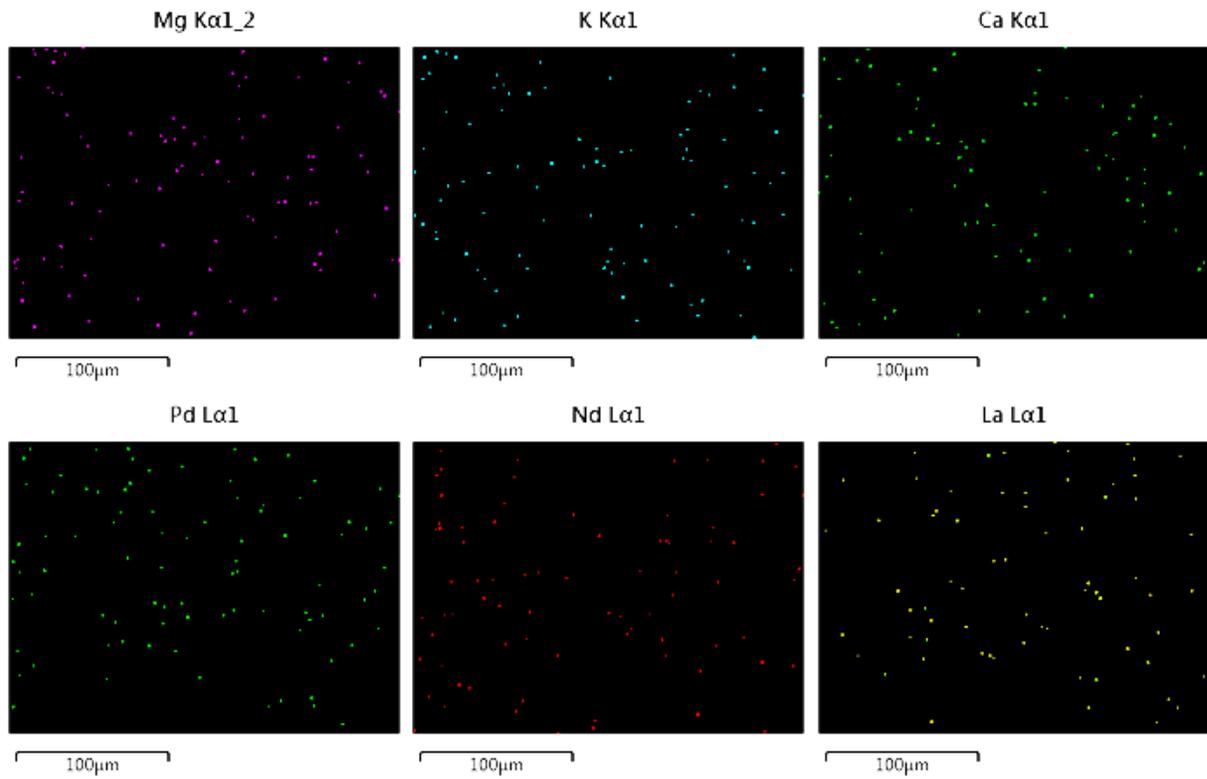


Figura 77. Mapeo elemental pH 7 a 25 °C.

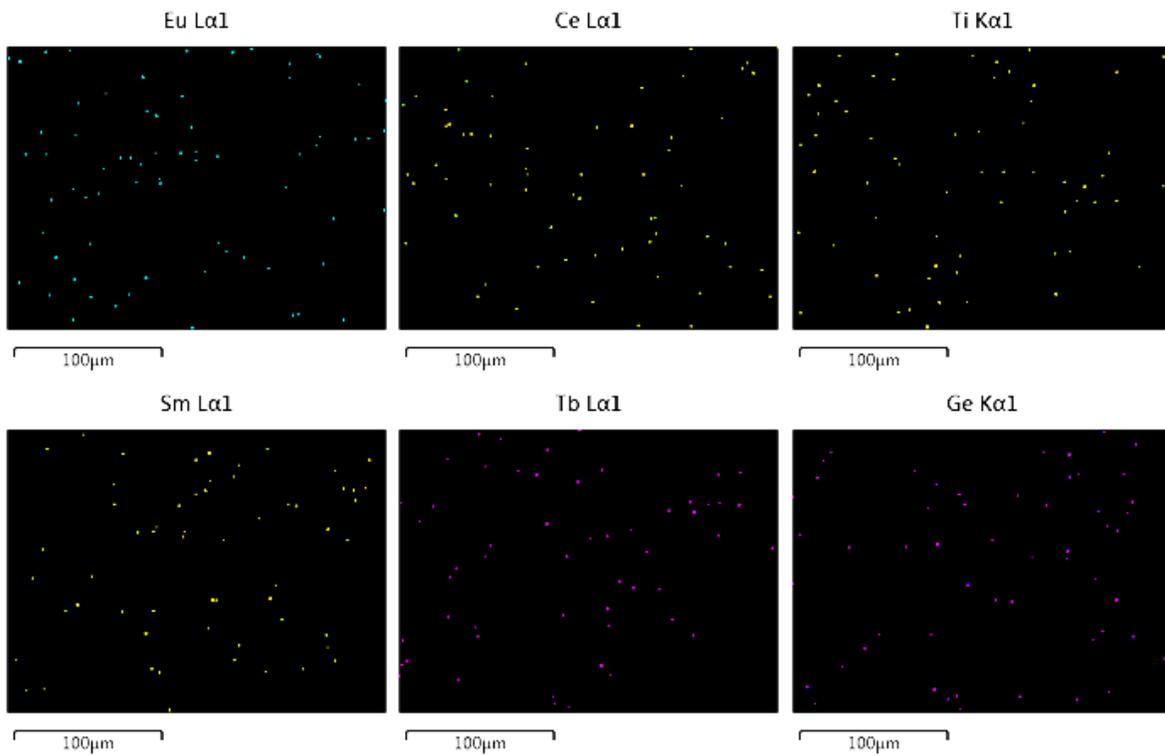


Figura 78. Mapeo elemental pH 7 a 25 °C.

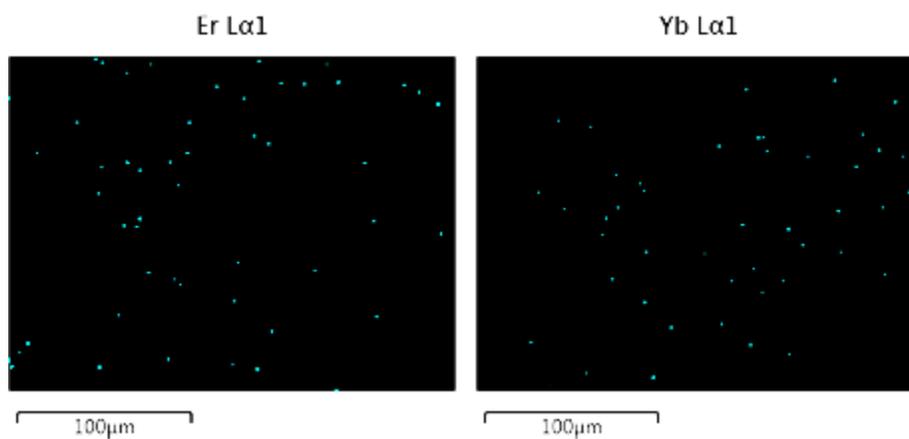


Figura 79. Mapeo elemental pH 7 a 25 °C.

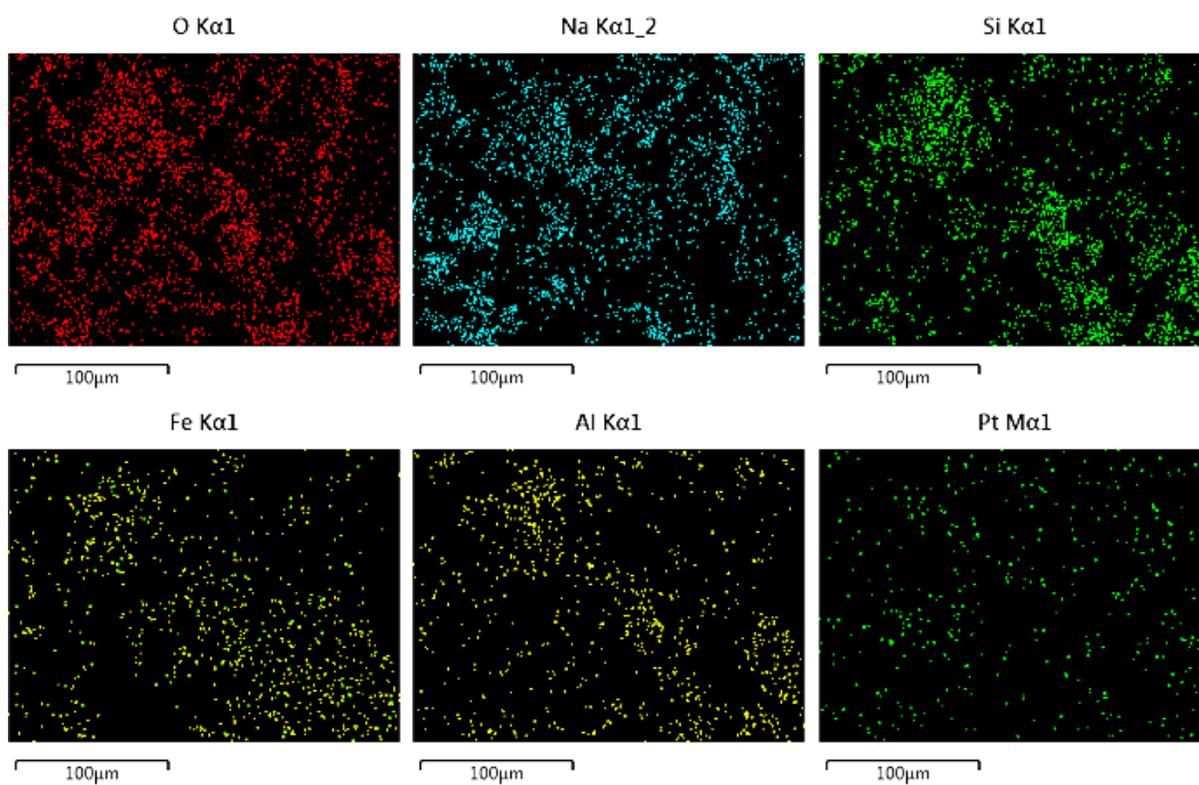


Figura 80. Mapeo elemental pH 9 a 25 °C.

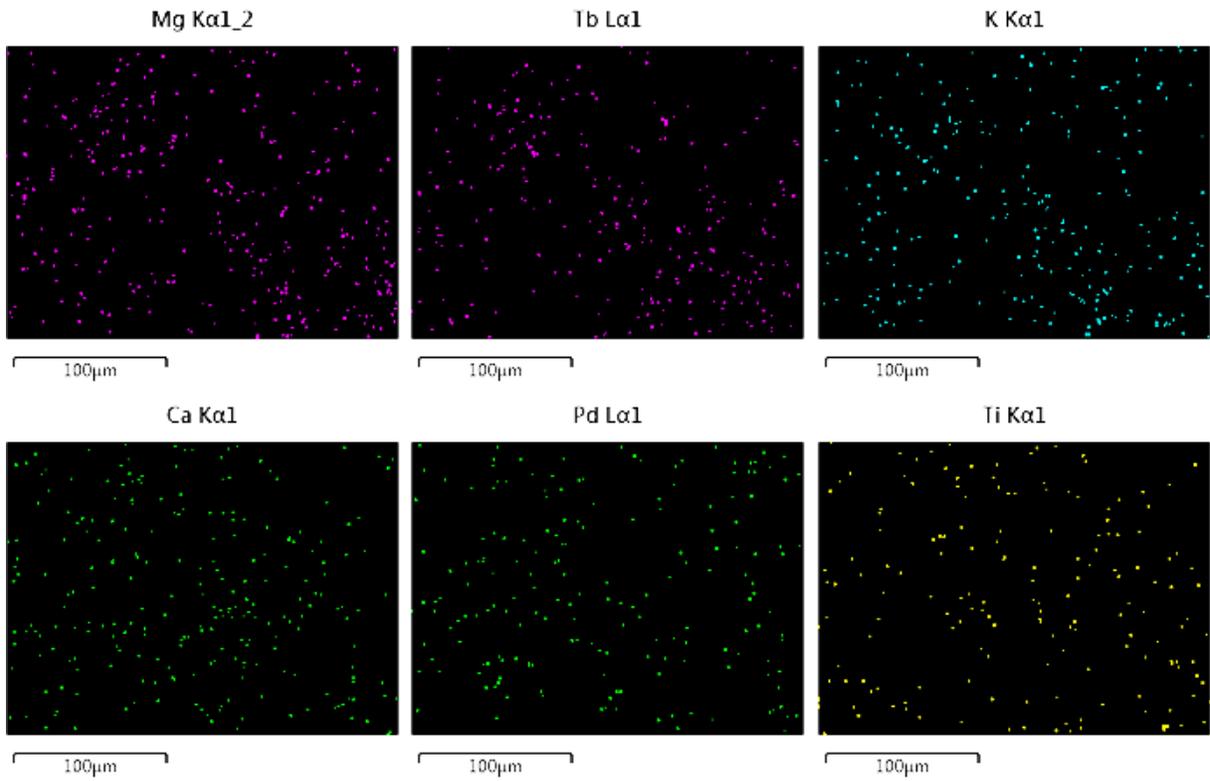


Figura 81. Mapeo elemental pH 9 a 25 °C.

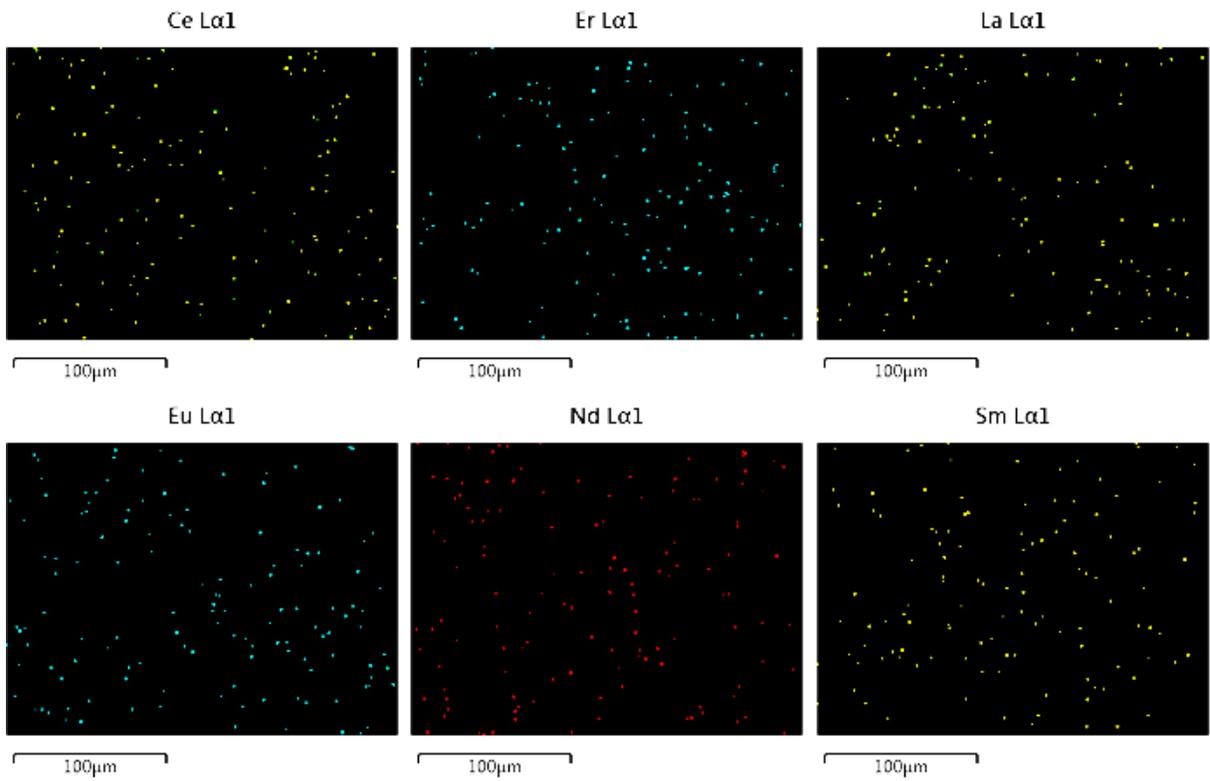


Figura 82. Mapeo elemental pH 9 a 25 °C.

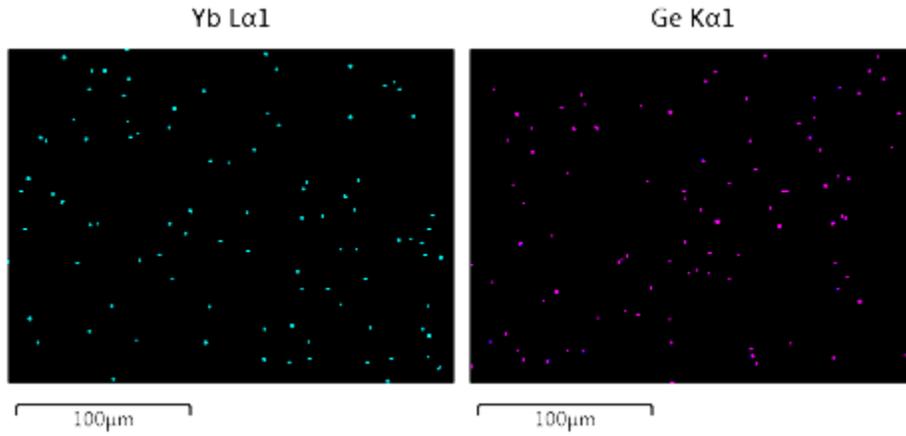


Figura 83. Mapeo elemental pH 9 a 25 °C.

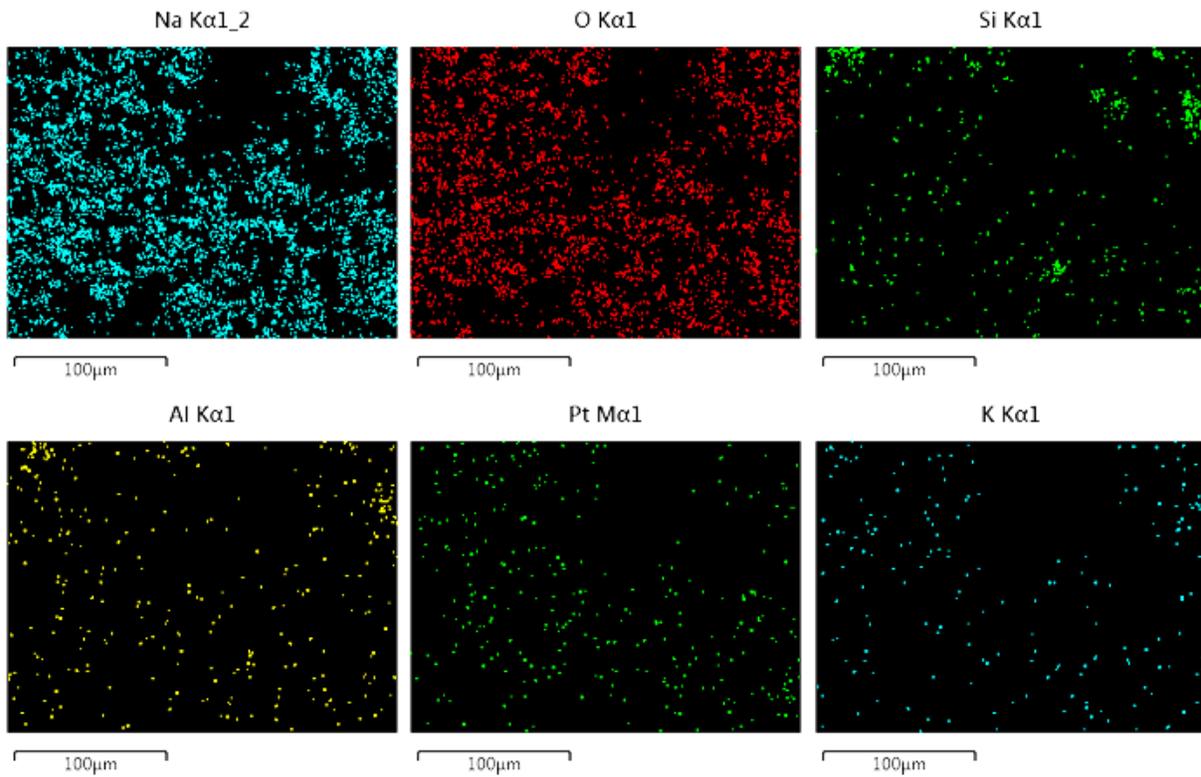


Figura 84. Mapeo elemental pH 11 a 25 °C.

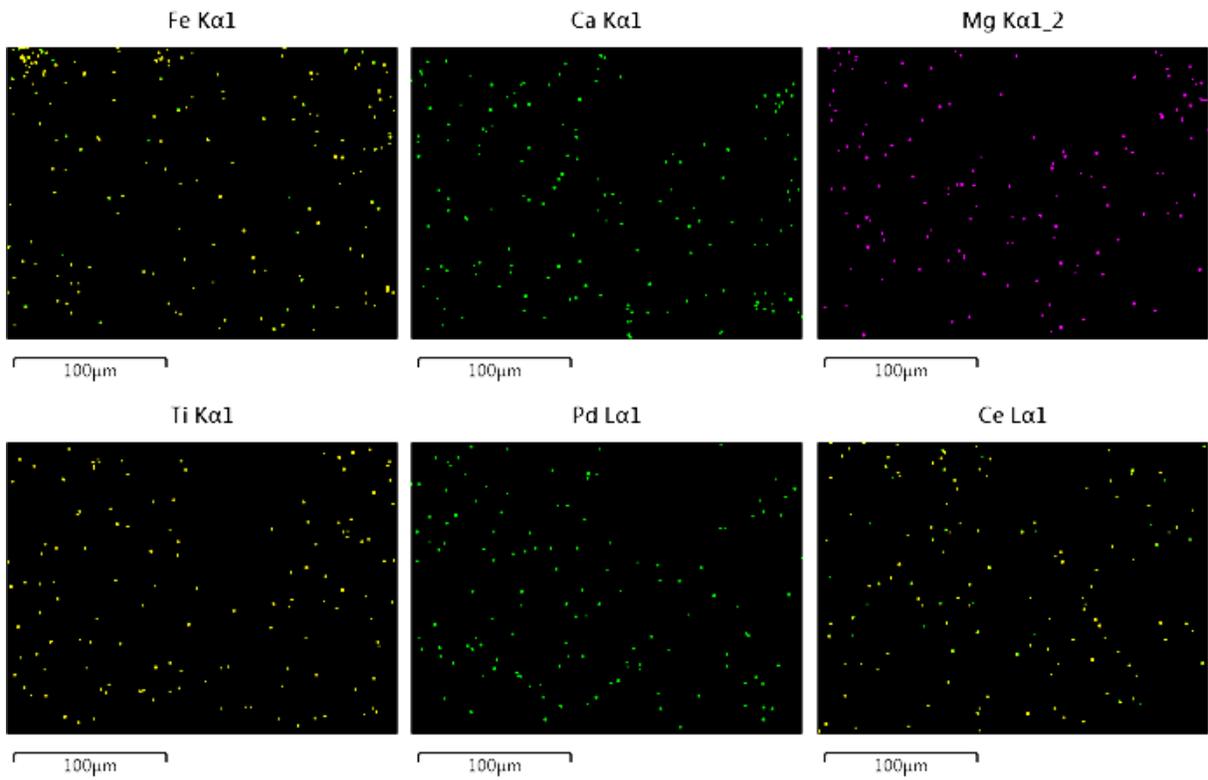


Figura 85. Mapeo elemental pH 11 a 25 °C.

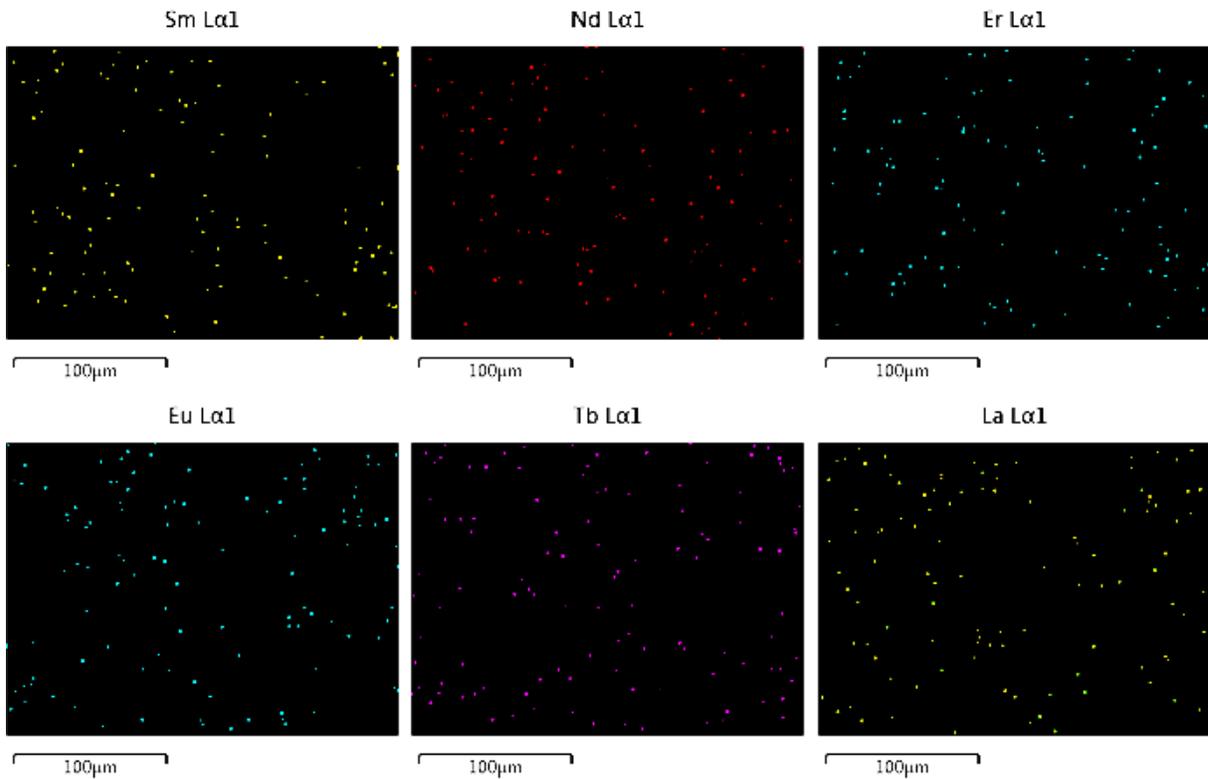


Figura 86. Mapeo elemental pH 11 a 25 °C.

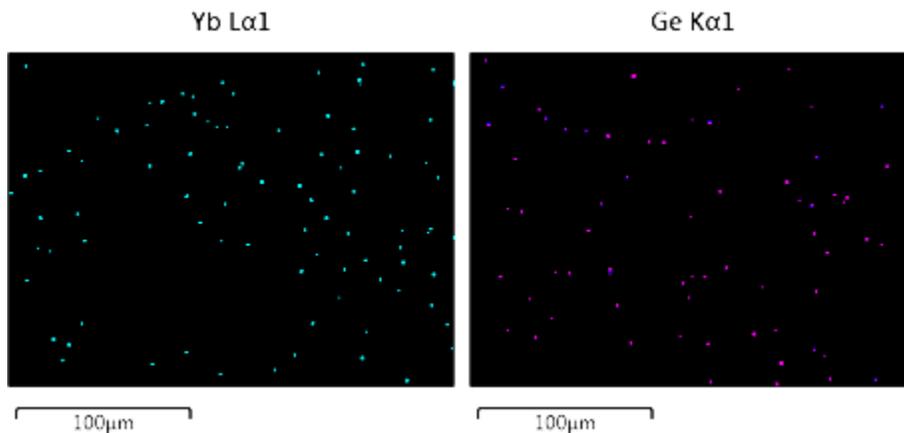


Figura 87. Mapeo elemental pH 11 a 25 °C.

La siguiente tabla de imágenes corresponden al mapeo elemental, en donde se observa un cambio de la morfología del mineral conforme se llevó a cabo la experimentación con variación de temperatura y con un pH de 2 durante la experimentación.

La experimentación con variación de temperatura se llevó a cabo para encontrar las mejores condiciones para la recuperación de los elementos de REE, este proceso experimental tiene ventajas al realizar el proceso de intercambio catiónico en comparación con la experimentación de variación de pH, evitando la sobresaturación del mineral y aumentando la recuperación de REE.

La micrografía 7 (pH 2 a 35 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) El análisis revela una distribución heterogénea de partículas en el rango de 10 micrómetros. Se han identificado aglomeraciones con morfología botrioidal, además de la presencia de partículas euédricas que exhiben facetas cristalinas bien desarrolladas. Estas características indican un crecimiento cristalino sin restricciones, en condiciones favorables para la formación de geometrías definidas. Asimismo, se detecta la presencia de arcillas con su morfología acicular típica, lo cual refleja la cristalización de filosilicatos en forma de fibras o agujas delgadas, un fenómeno común en ciertos minerales arcillosos.

Las micas presentes muestran una morfología piramidal y exhiben estructuras de maclas, lo que sugiere la existencia de Inter crecimientos complejos típicos de estos minerales.

La micrografía 8 (pH 2 a 40 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) El análisis revela una distribución heterogénea de partículas en un rango de 10 micrómetros. Se observa una disgregación significativa de los agregados, lo que sugiere procesos de fragmentación y dispersión de las partículas en la matriz, generado por el hinchamiento de las partículas. Las partículas se distribuyen de manera generalizada a lo largo de la matriz, con regiones de baja aglomeración donde la densidad particulada es considerablemente menor.

Además, se detecta la presencia de cuarzo altamente hidratado, resultante de procesos de disolución química.

Finalmente, se sigue observando la presencia de arcillas, distinguidas por su estructura laminar y fina, acompañadas por partículas de cuarzo de menor tamaño.

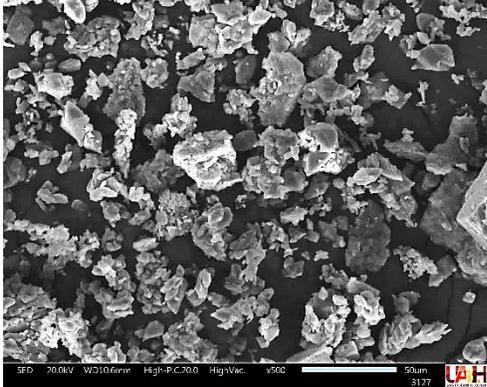
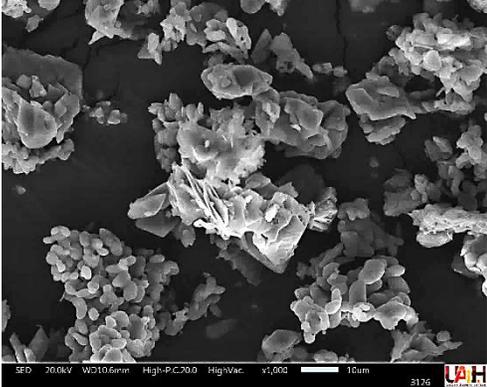
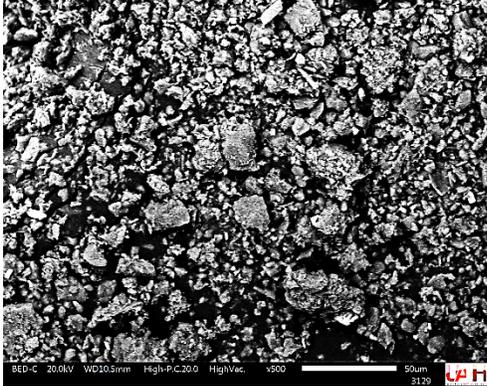
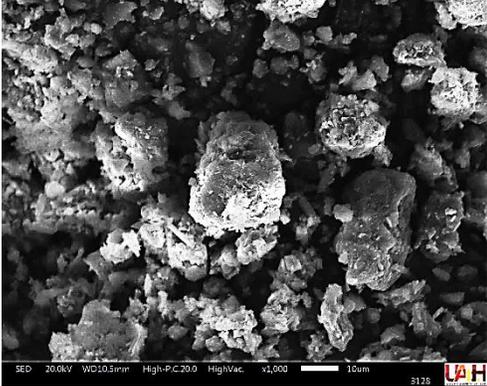
La micrografía 9 (pH 2 a 55 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Se revela una distribución heterogénea de partículas de aproximadamente 10 micrómetros. El análisis muestra una compleja arquitectura mineralógica, caracterizada por la presencia de diversas disgregaciones de las partículas del mineral, indicando el hinchamiento de las partículas de bentonita, así mismo se ve la incorporación de pequeñas partículas en las disgregaciones del mineral, lo que nos indica la incorporación de tierras raras. También se identifican partículas botroidales en pequeñas zonas. Asimismo, se observan minerales accesorios, incluyendo arcillas, con morfologías que varían desde estructuras laminares hasta formas anhedrales.

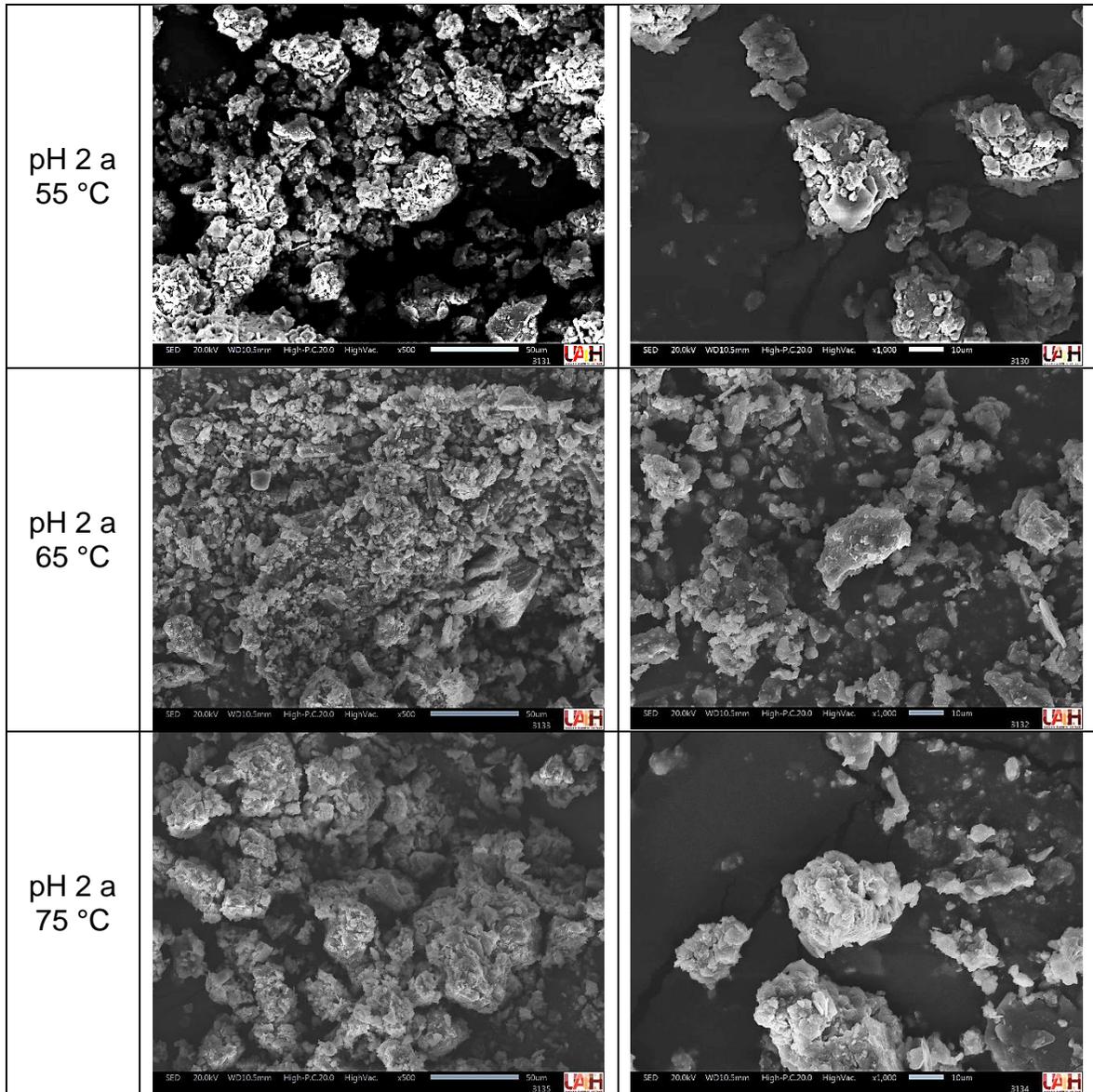
Micrografía 10 (pH 2 a 65 °C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Revela una forma anedral bien definida, indicando que se llevó a cabo el intercambio catiónico de una manera eficientemente, se observa la presencia de partículas en forma escalonada las cuales presentan una alta disgregación del mineral en donde se

incorpora las partículas de tierras raras. Asimismo, presenta un alto hinchamiento de las partículas indicado por la pérdida de la estructura laminar original de la bentonita.

Micrografía 11 (pH 2 a 75°C) (MEB, 20 kV, 10.5 mm, x1000) Revela formas anhedrales en la parte superficial del mineral bentonítico, asimismo se observa una descomposición total de la estructura inicial, indicada por el hinchamiento del mineral, pero sin una sobre saturación y sin alta disgregación del mineral. Se observa un intercambio superficial con un mayor grado y un intercambio interno a menor grado.

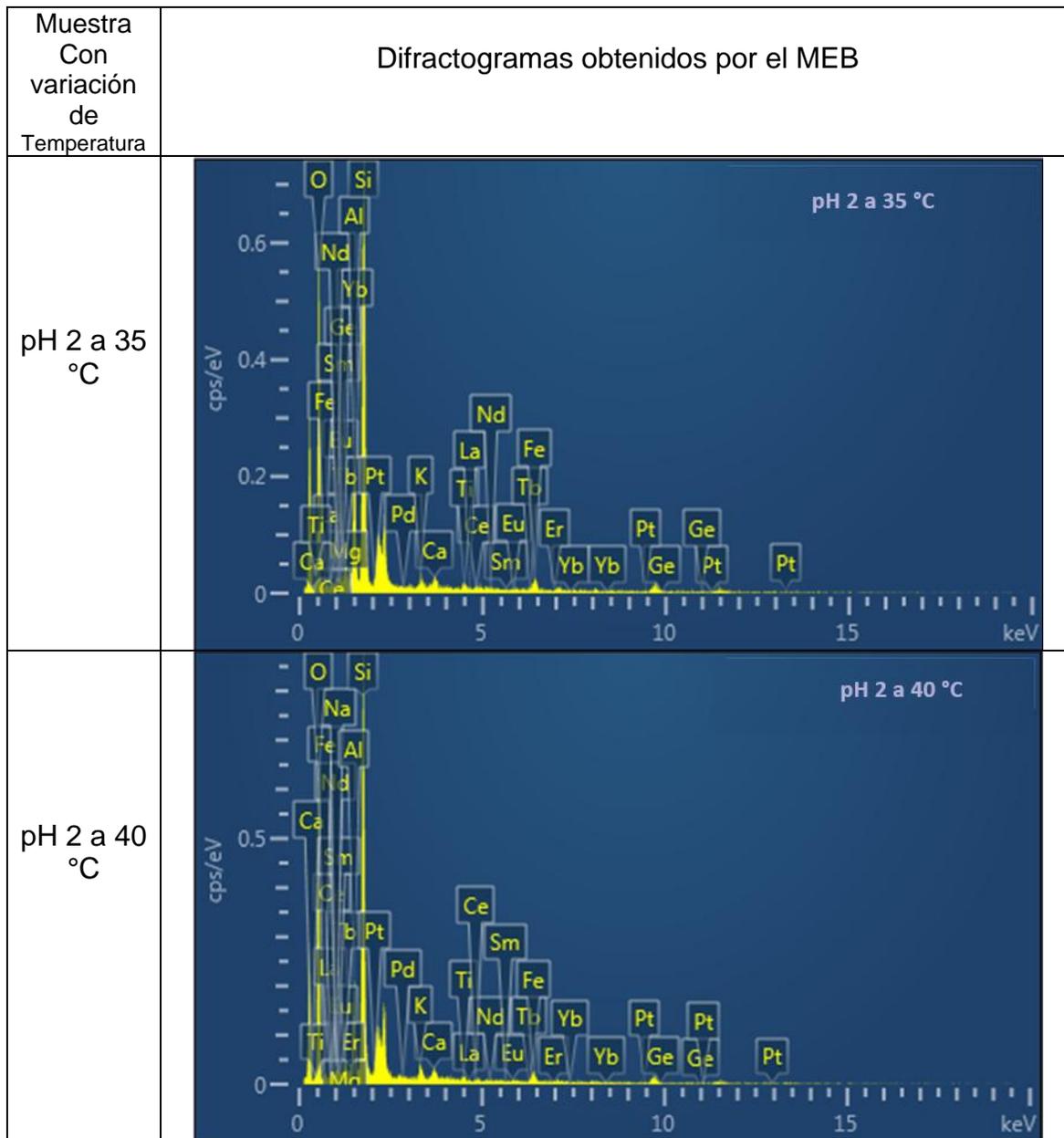
Tabla 36. Micrografías obtenidas con el Microscopio Electrónico de barrido a magnificaciones de x500 y x1000.

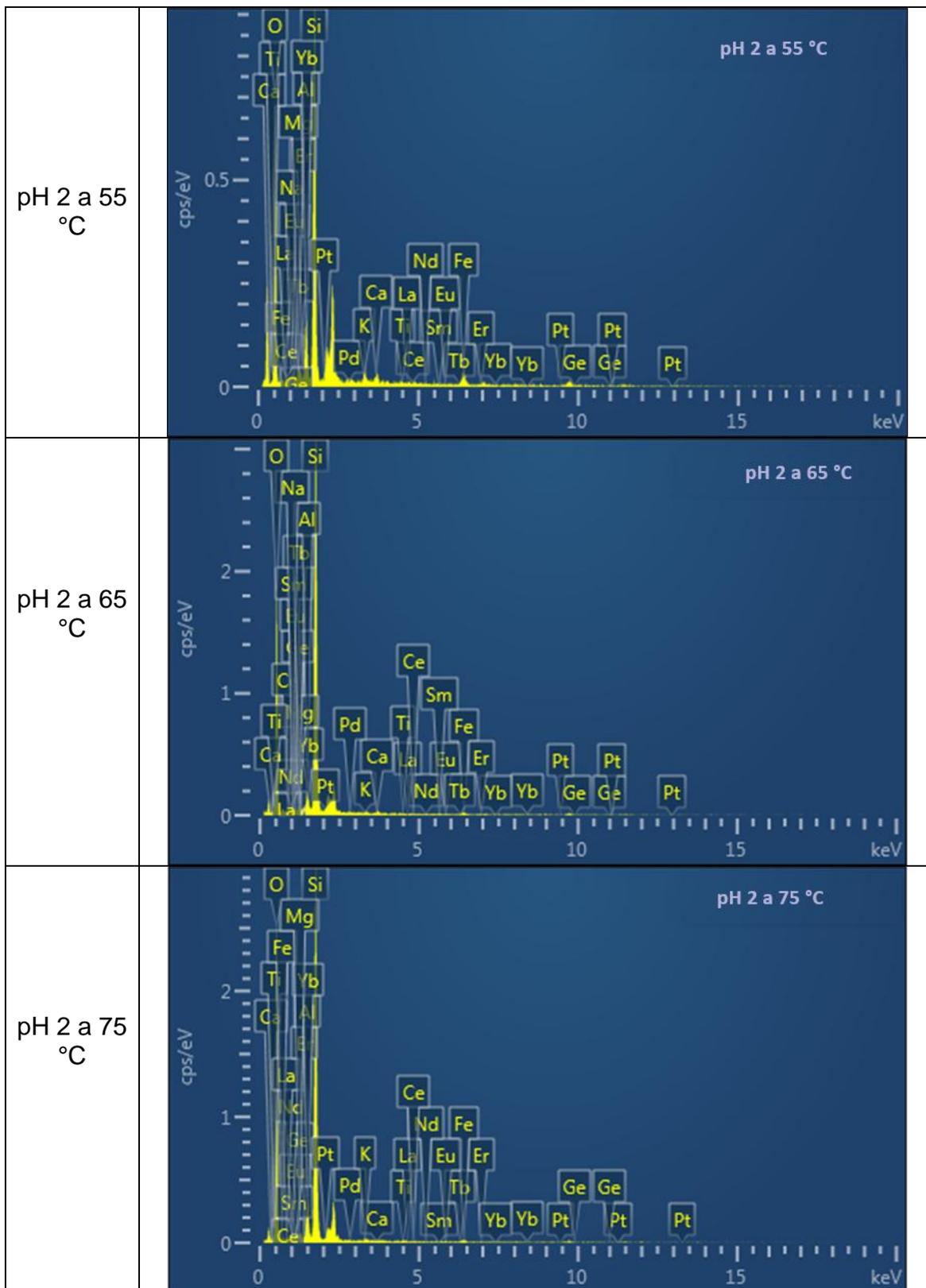
Muestra	Magnificaciones	
	X500	X1000
pH 2 a 35 °C		
pH 2 a 40 °C		



En la tabla de imágenes se puede observar el cambio en la morfología del mineral conforme la temperatura aumenta, percatándonos que conforme va incrementando la temperatura hay una mayor presencia de porosidad en el mineral lo que nos indicaría que la generación de la porosidad es producto de la ruptura de la estructura inicial y en los espacios generados existe un intercambio catiónico presente y no solo superficial.

Los espectros de EDS confirman la presencia de los elementos de REE en el mineral bentonítico, indicando que el intercambio catiónico con el proceso de experimentación de variación de temperatura es eficiente.





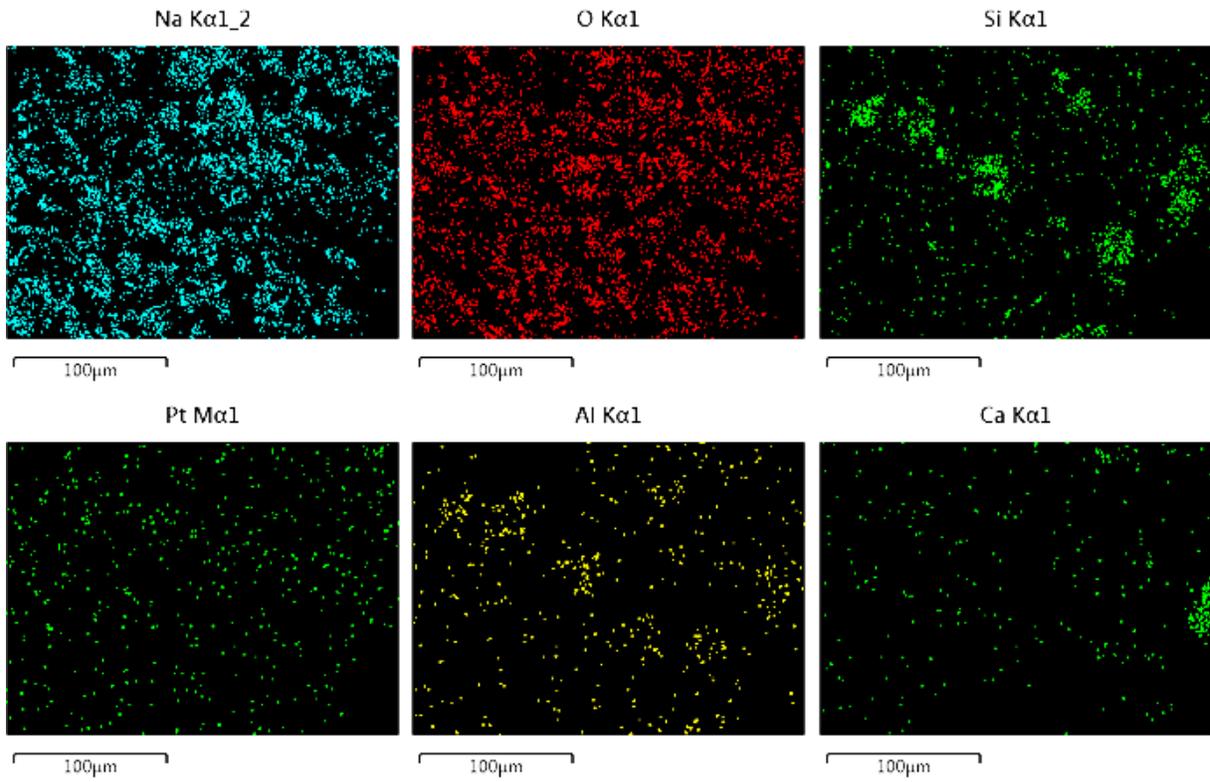


Figura 88. Mapeo elemental pH 2 a 35 °C.

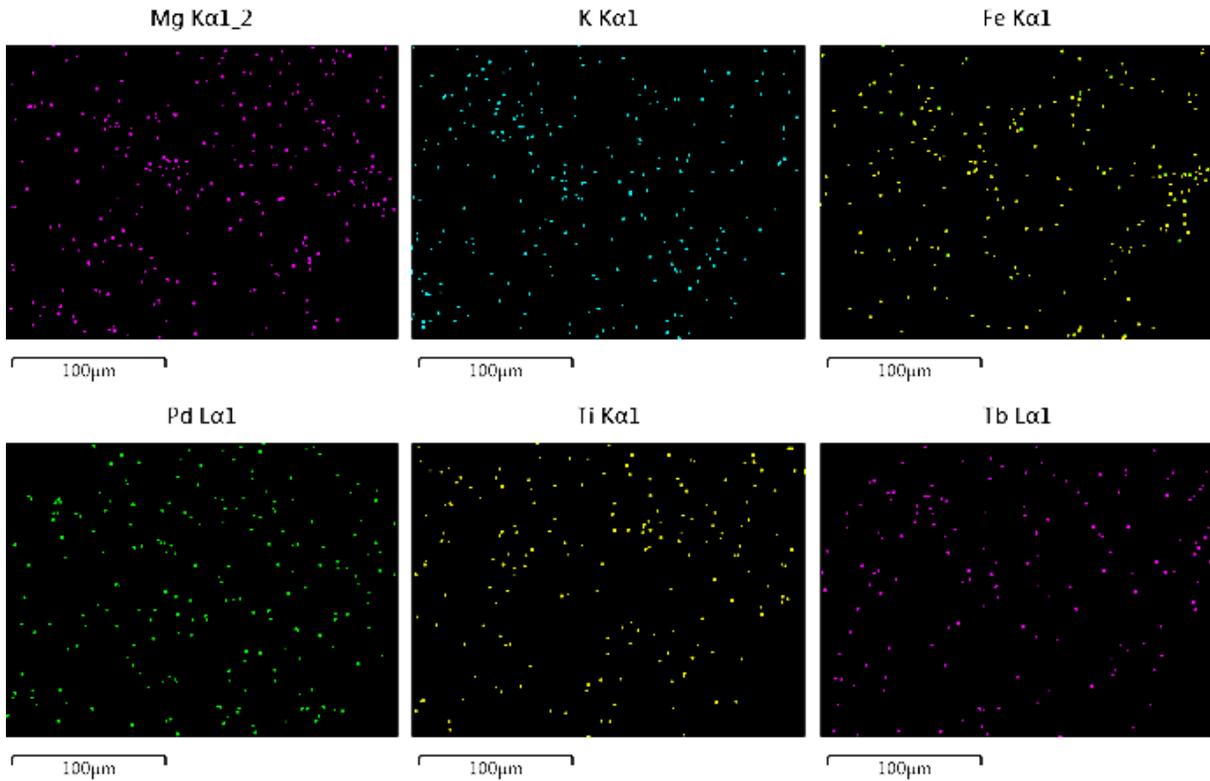


Figura 89. Mapeo elemental pH 2 a 35 °C.

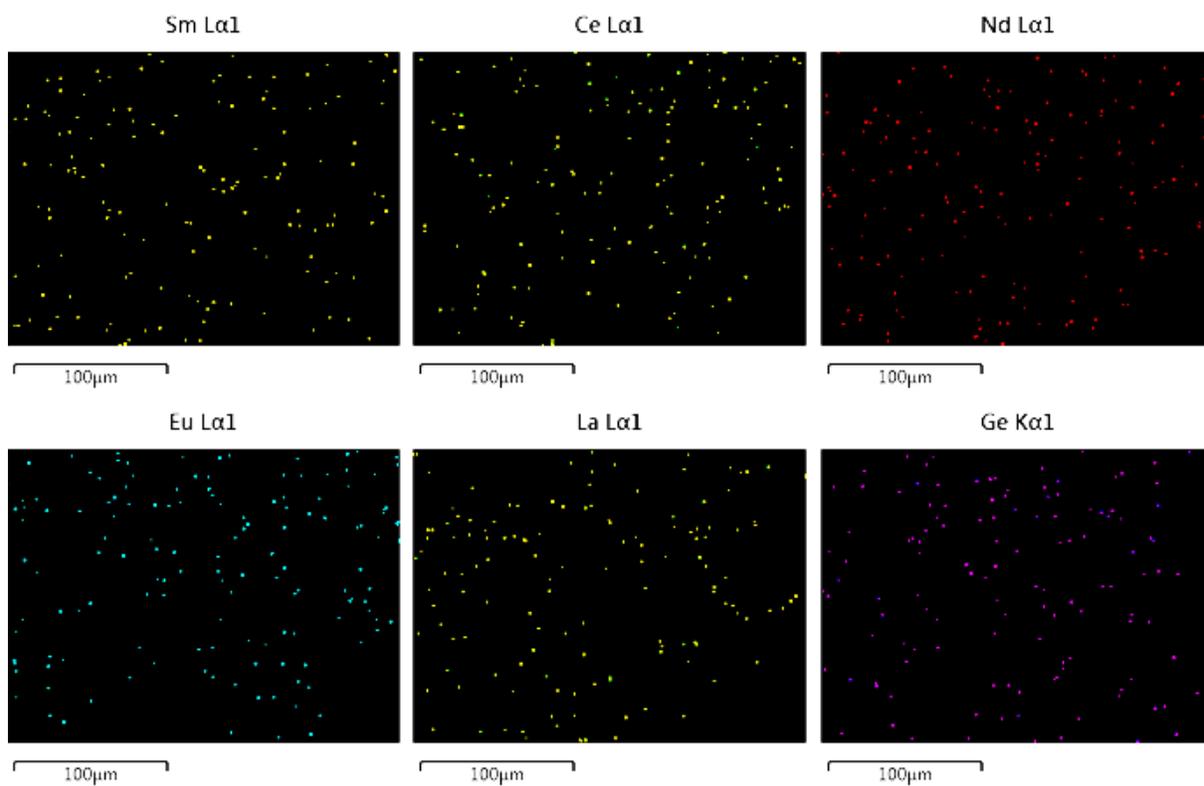


Figura 90. Mapeo elemental pH 2 a 35 °C.

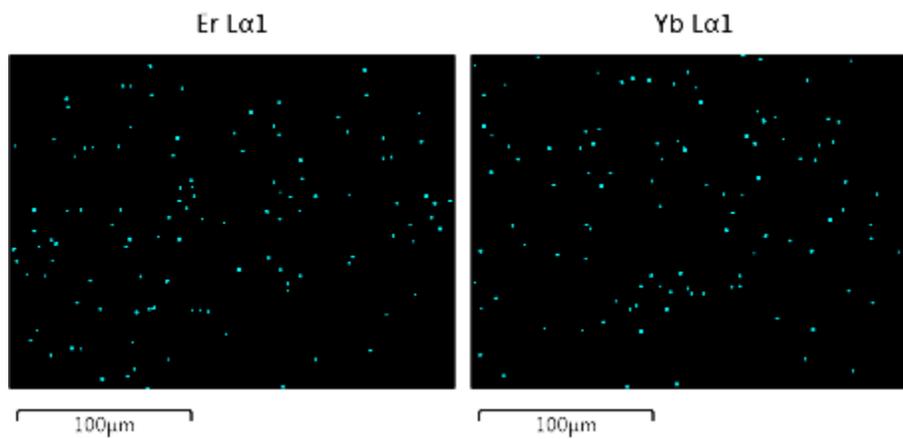


Figura 91. Mapeo elemental pH 2 a 35 °C.

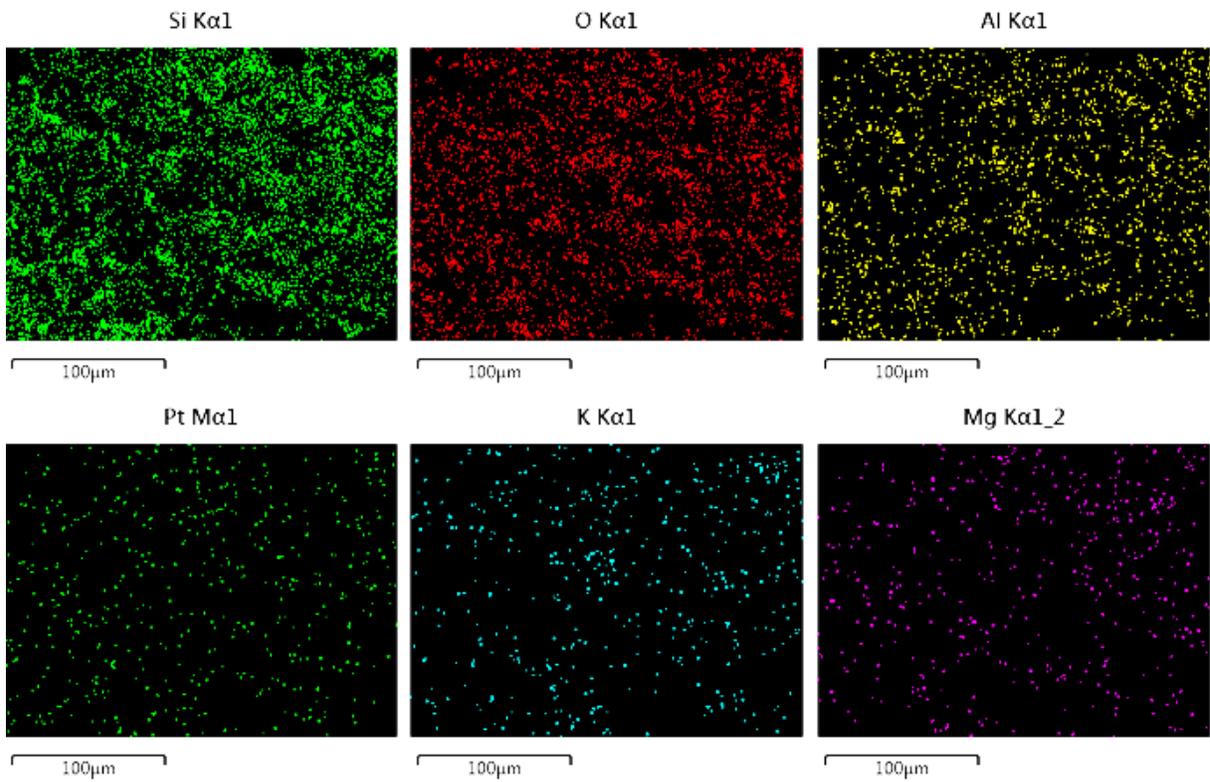


Figura 92. Mapeo elemental pH 2 a 40 °C.

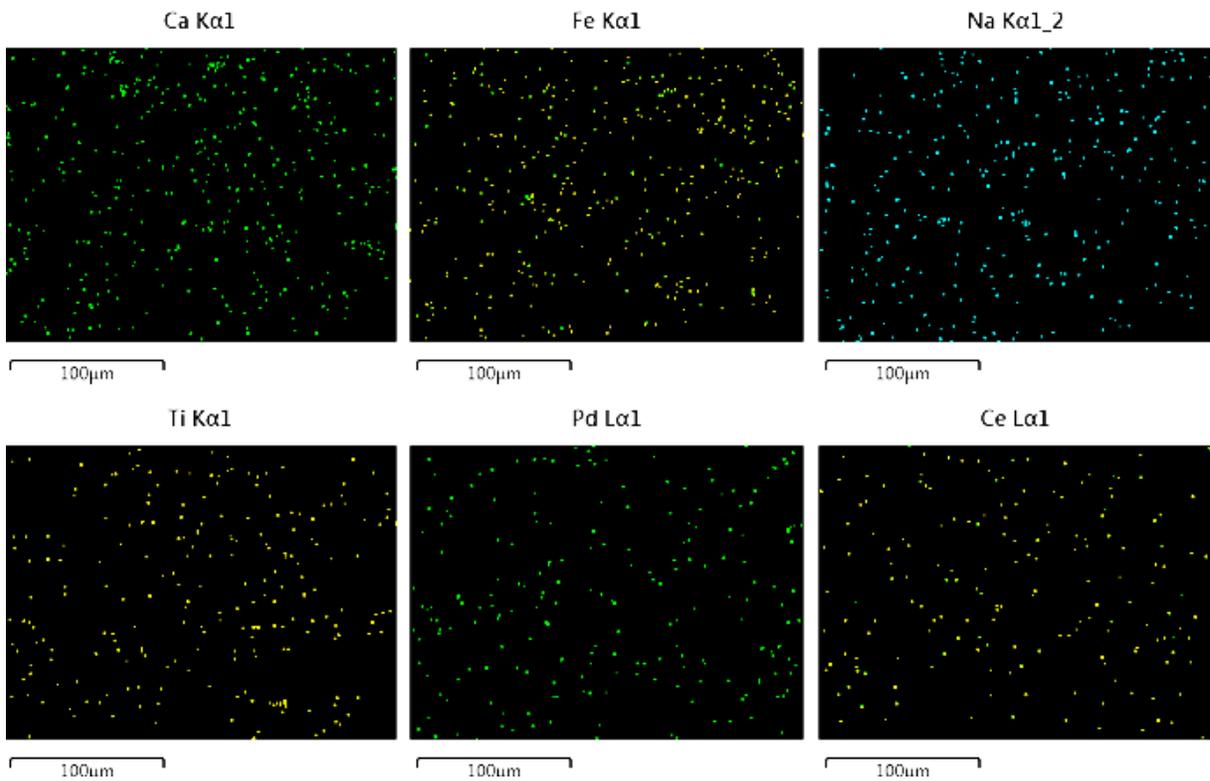


Figura 93. Mapeo elemental pH 2 a 40 °C.

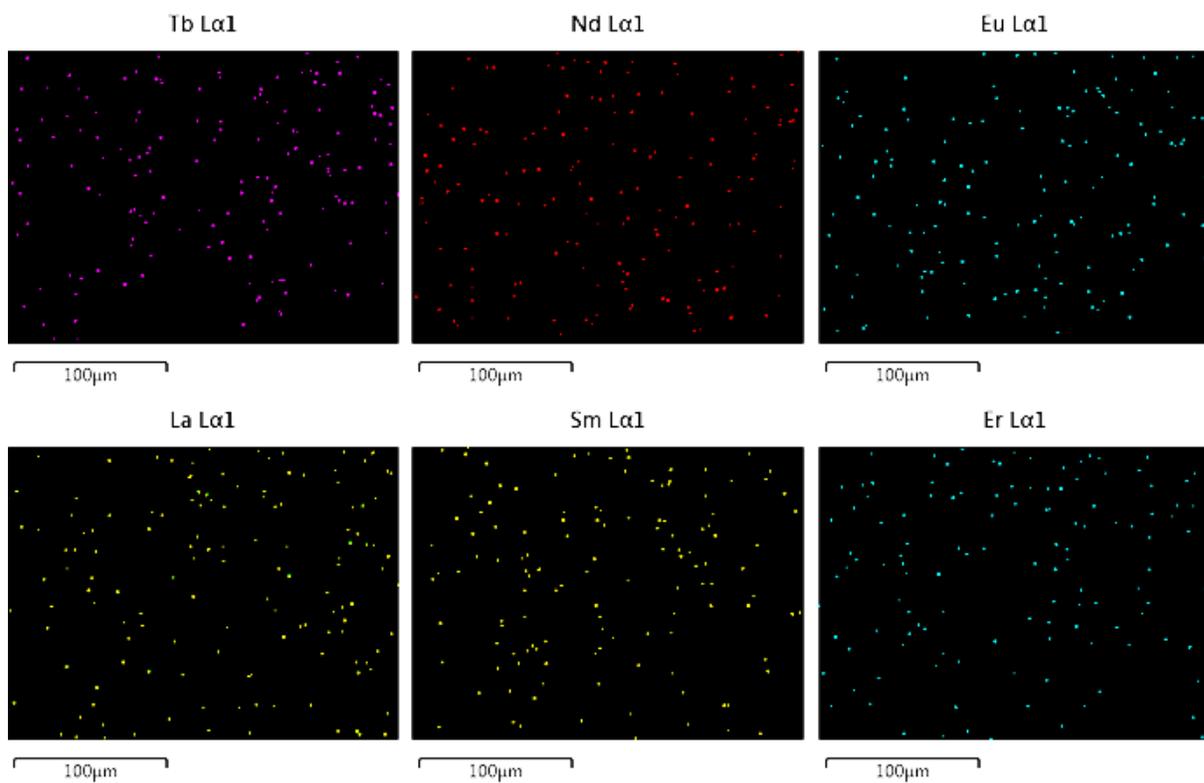


Figura 94. Mapeo elemental pH 2 a 40 °C.

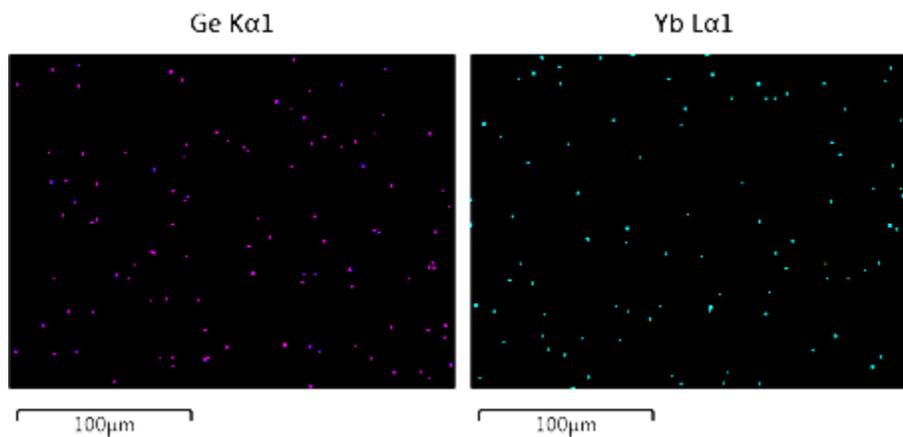


Figura 95. Mapeo elemental pH 2 a 40 °C.

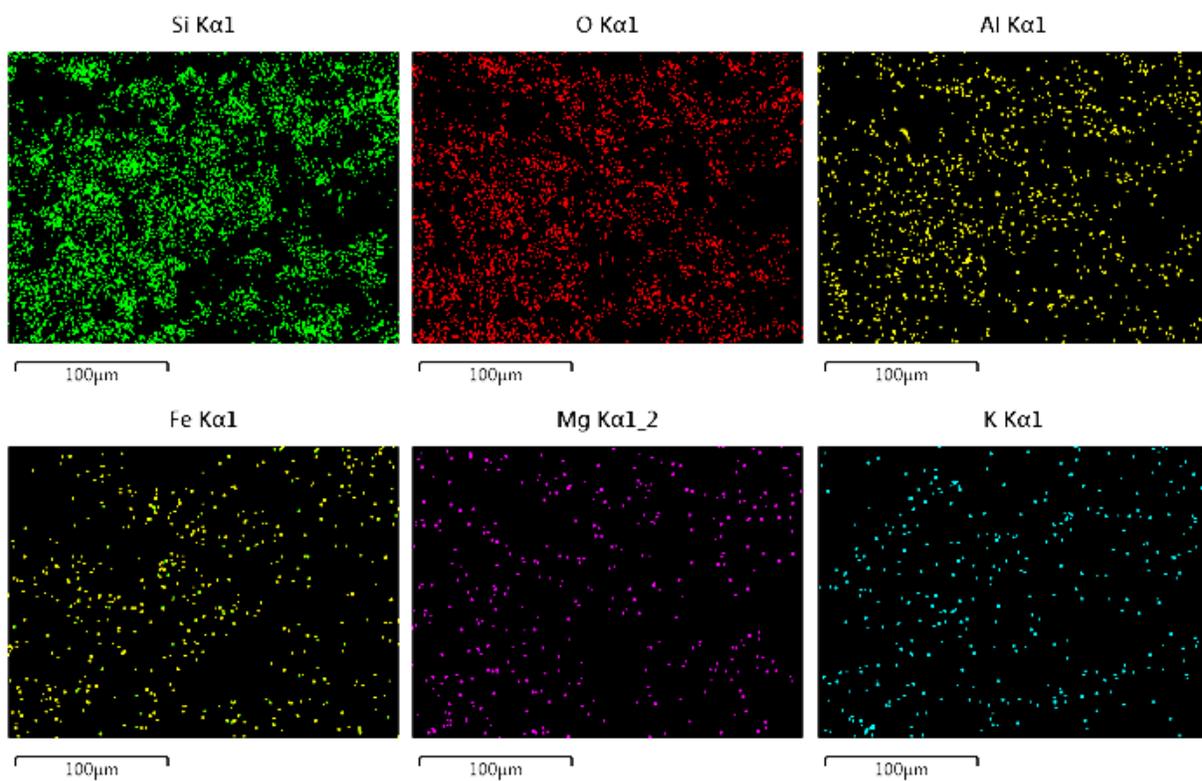


Figura 96. Mapeo elemental pH 2 a 55 °C.

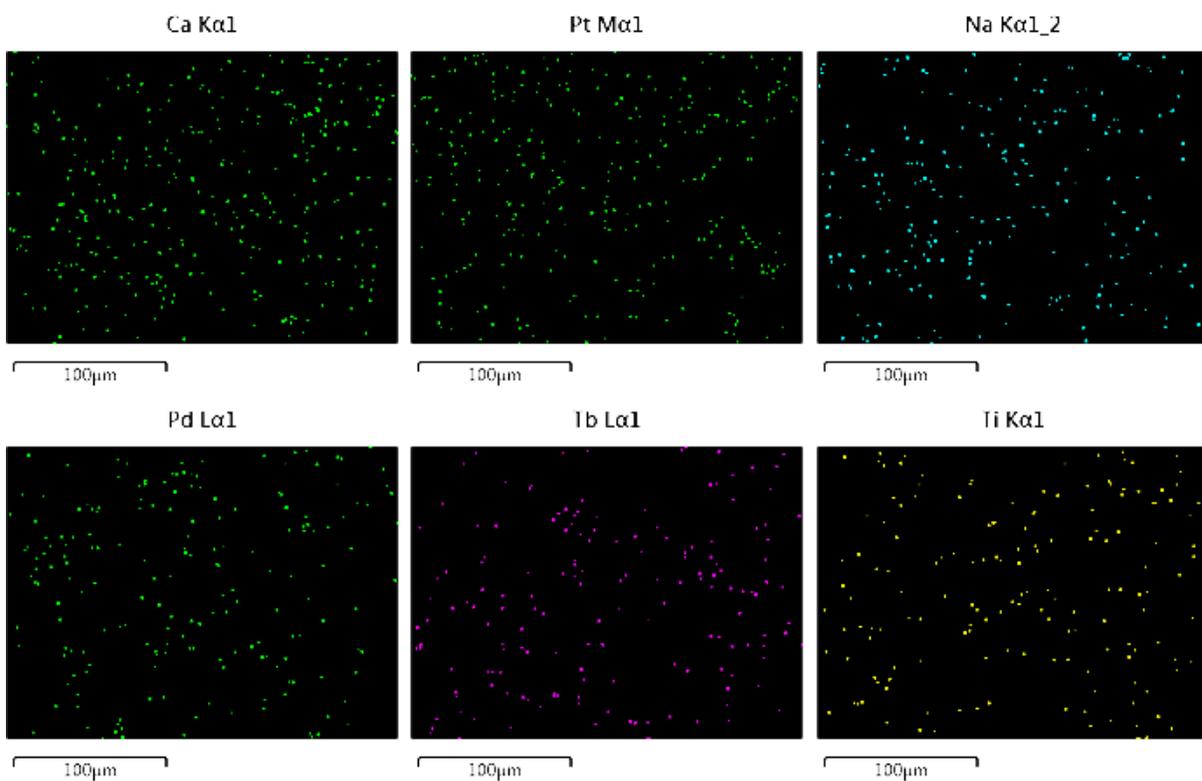


Figura 97. Mapeo elemental pH 2 a 55 °C.

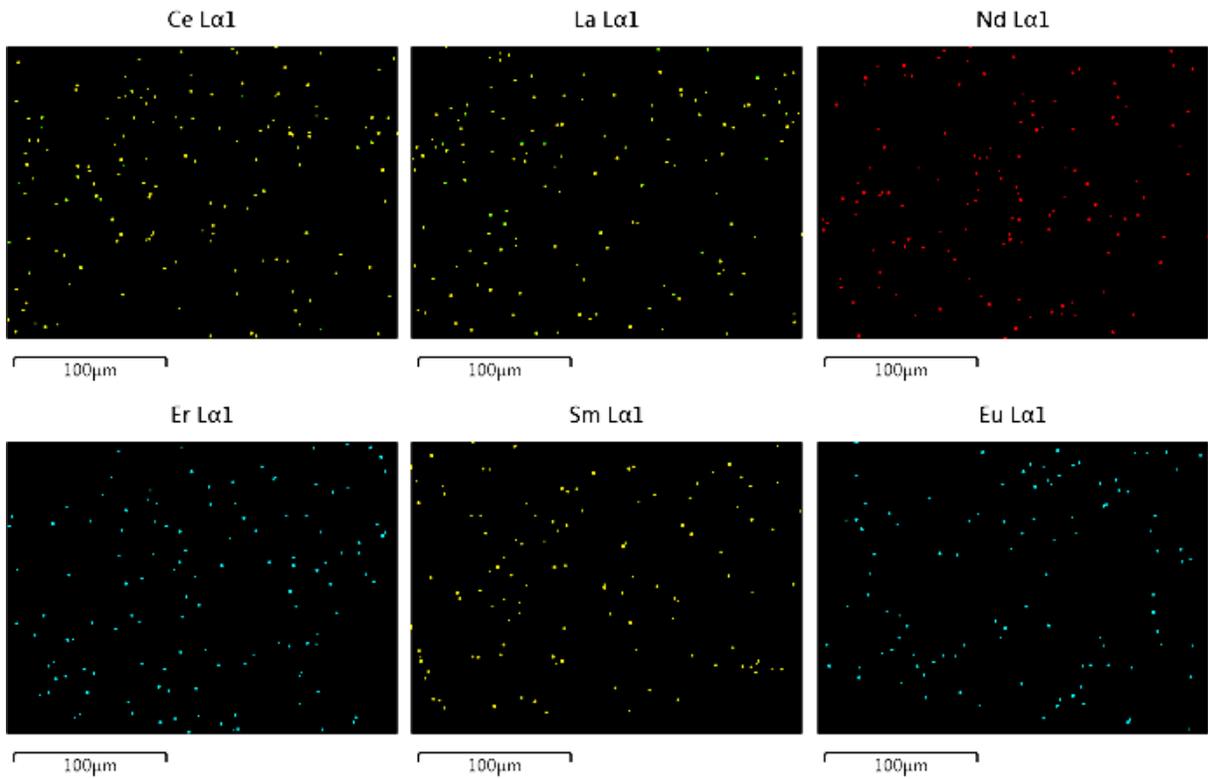


Figura 98. Mapeo elemental pH 2 a 55 °C.

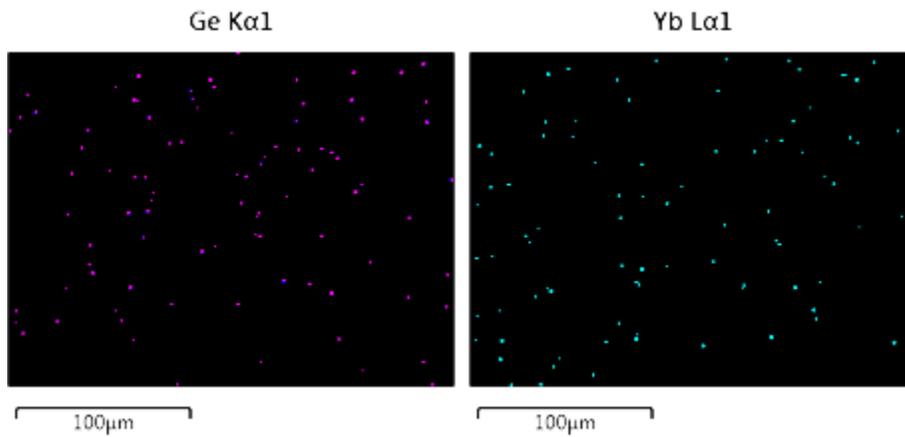


Figura 99. Mapeo elemental pH 2 a 55 °C.

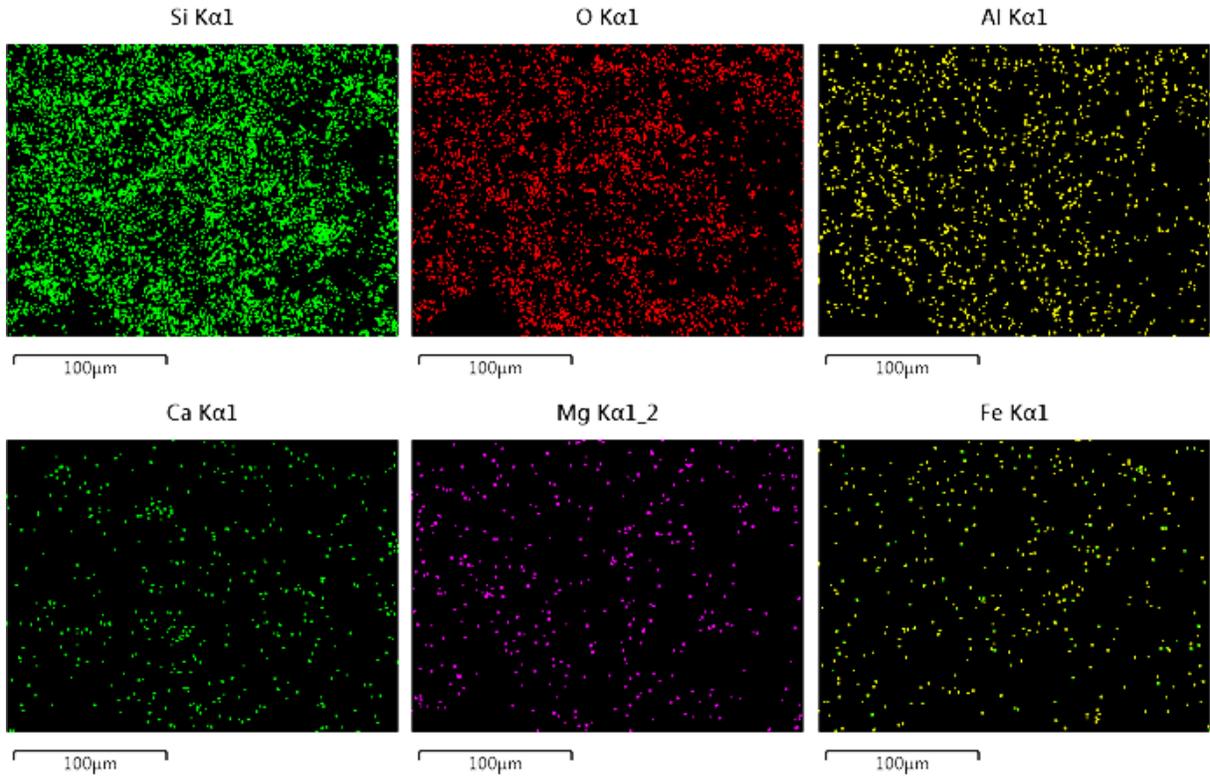


Figura 100. Mapeo elemental pH 2 a 65 °C.

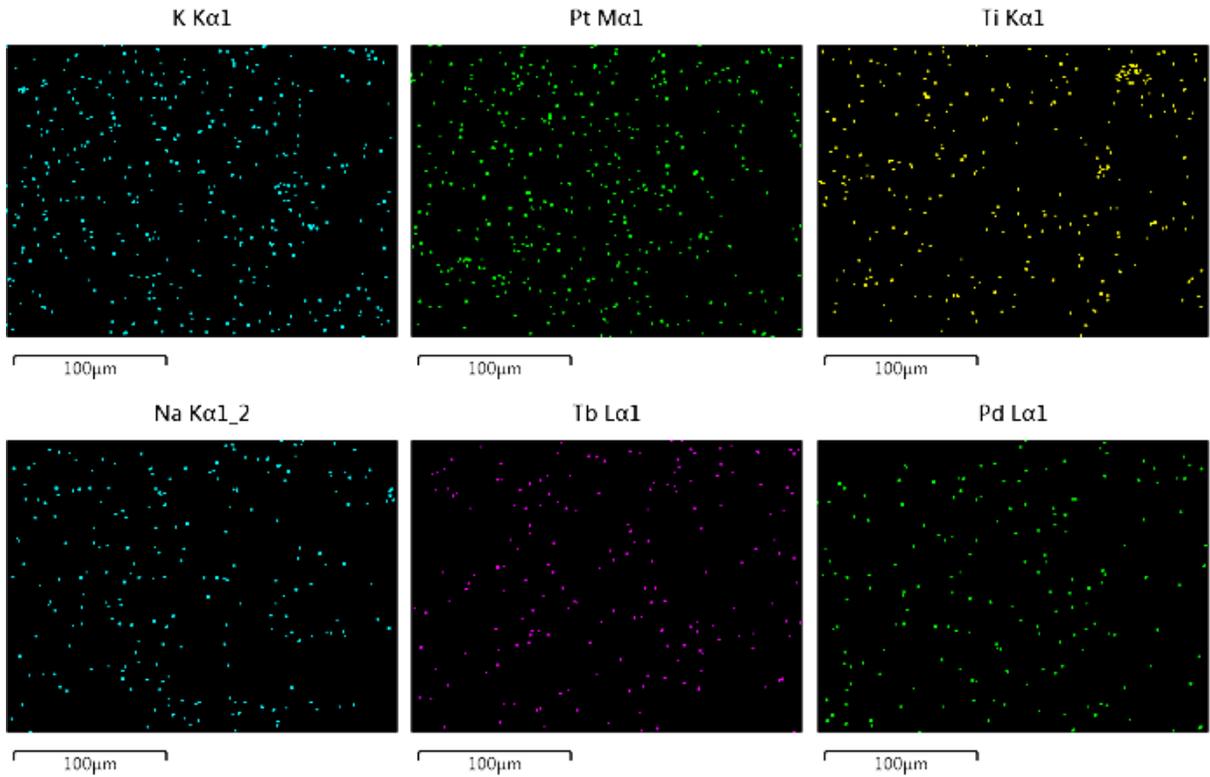


Figura 101. Mapeo elemental pH 2 a 65 °C.

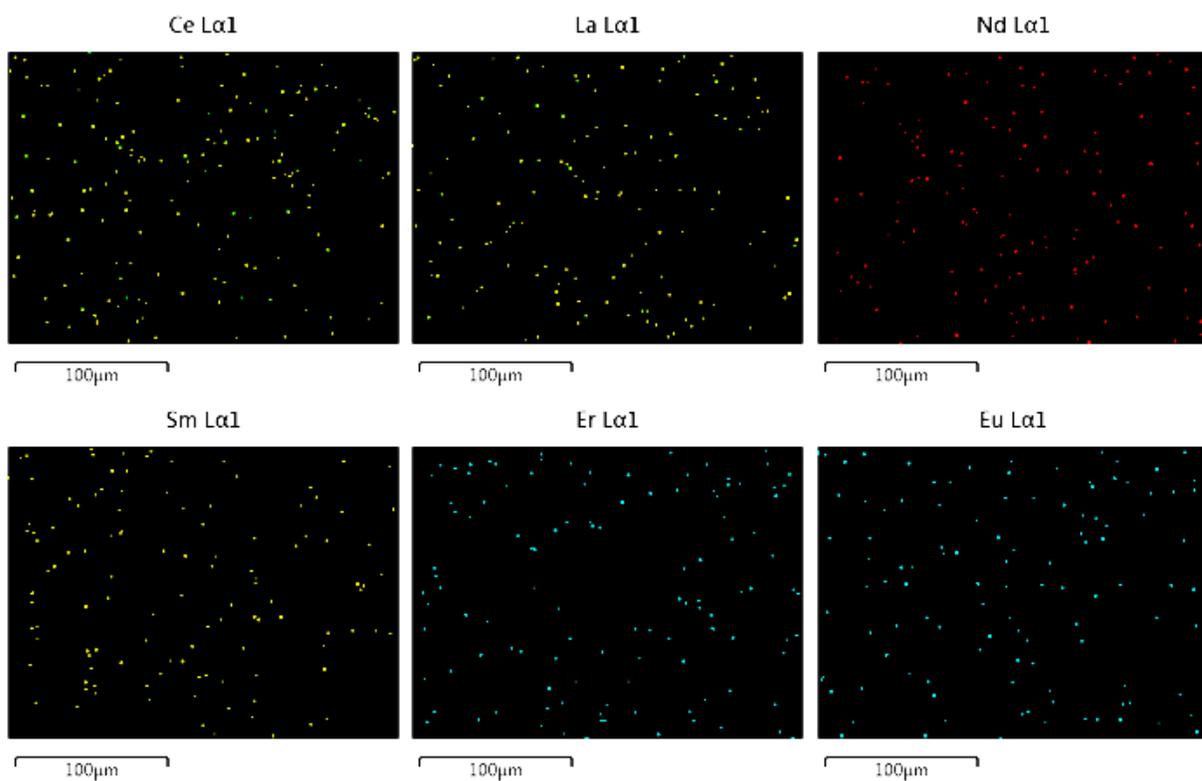


Figura 102. Mapeo elemental pH 2 a 65 °C.

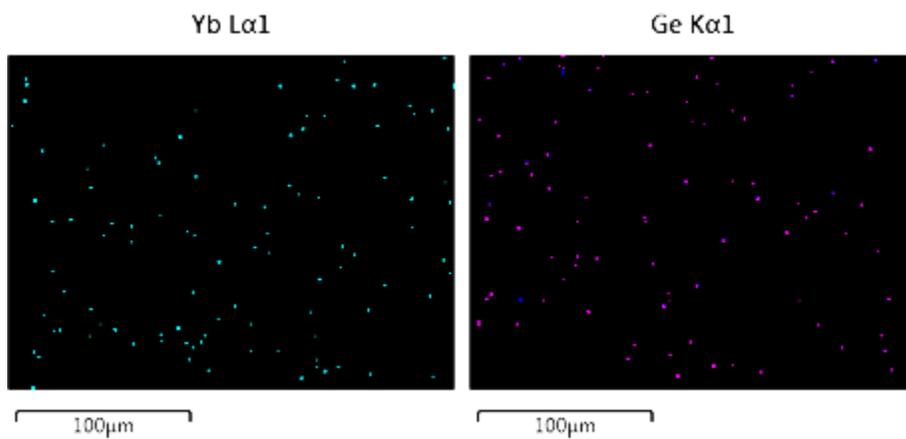


Figura 103. Mapeo elemental pH 2 a 65 °C.

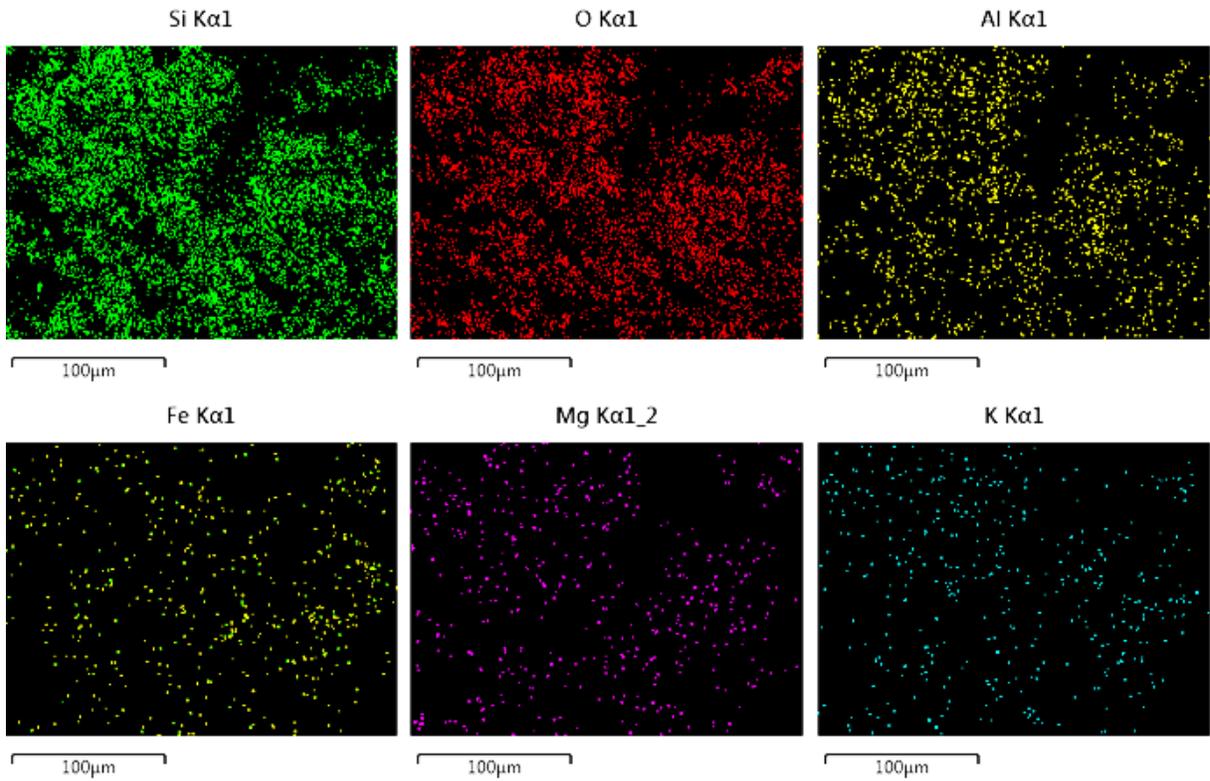


Figura 104. Mapeo elemental pH 2 a 75 °C.

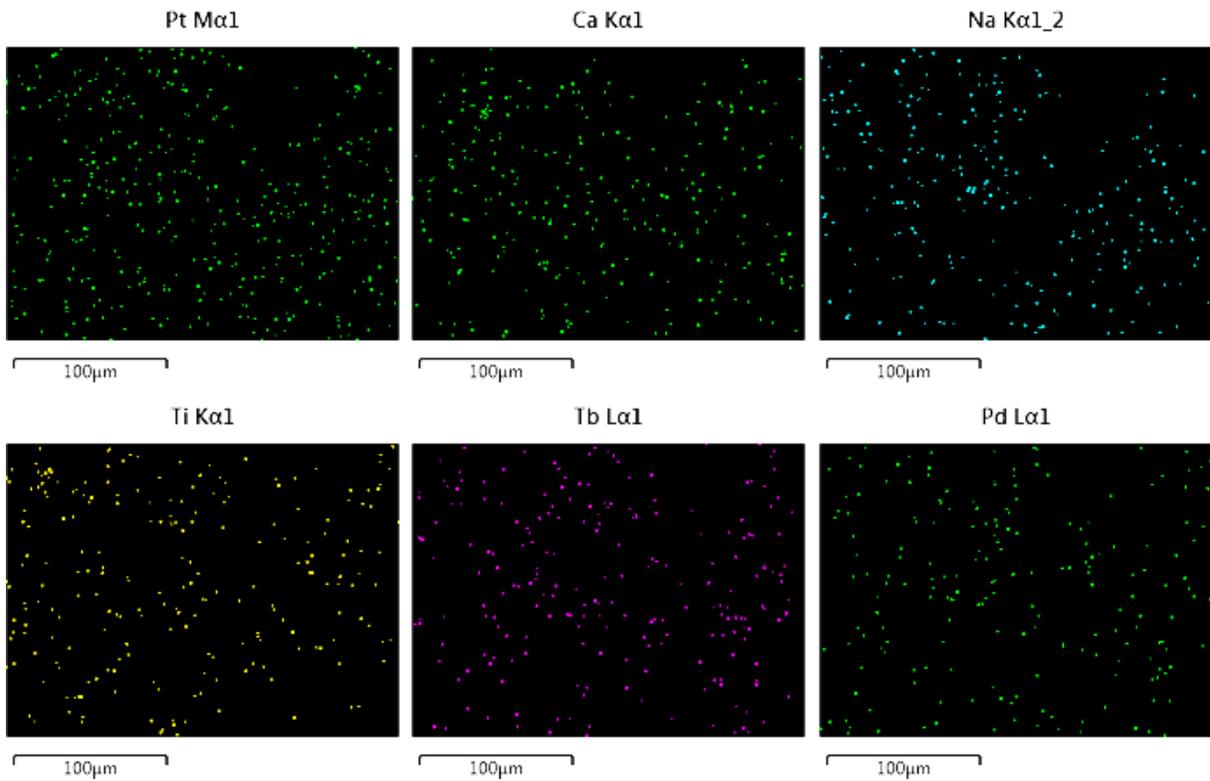


Figura 105. Mapeo elemental pH 2 a 75 °C.

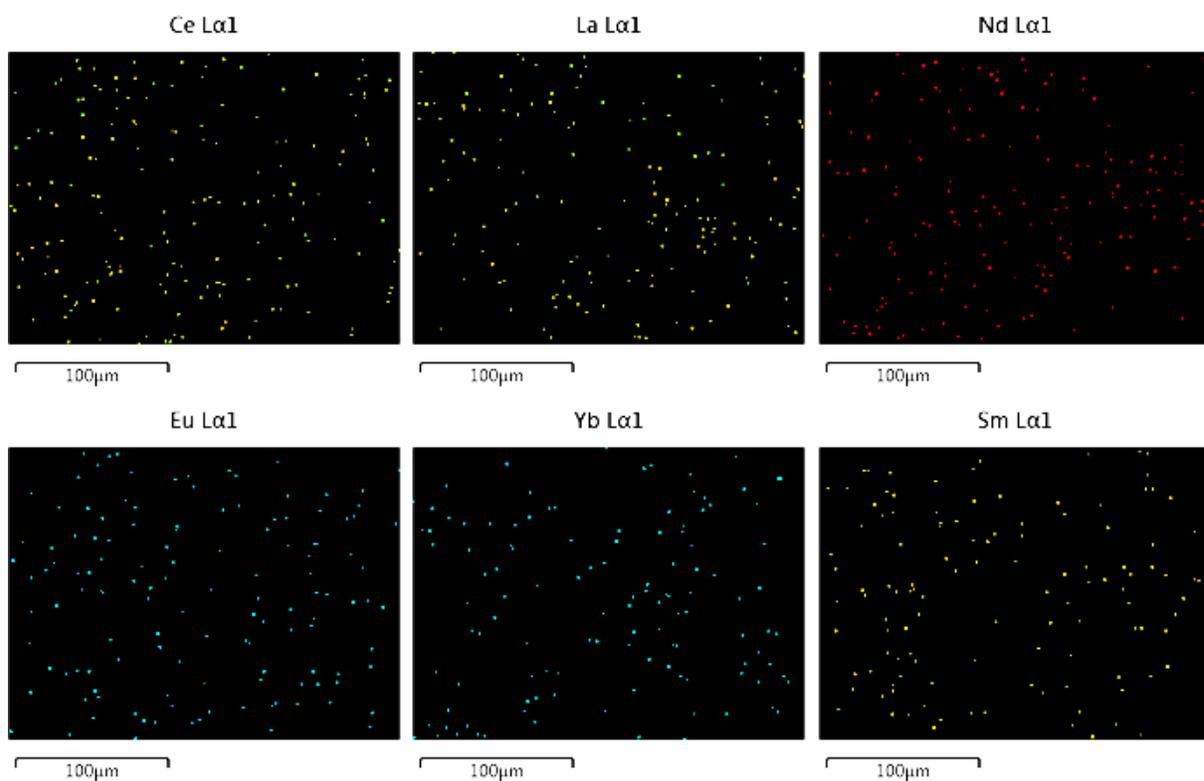


Figura 106. Mapeo elemental pH 2 a 75 °C.

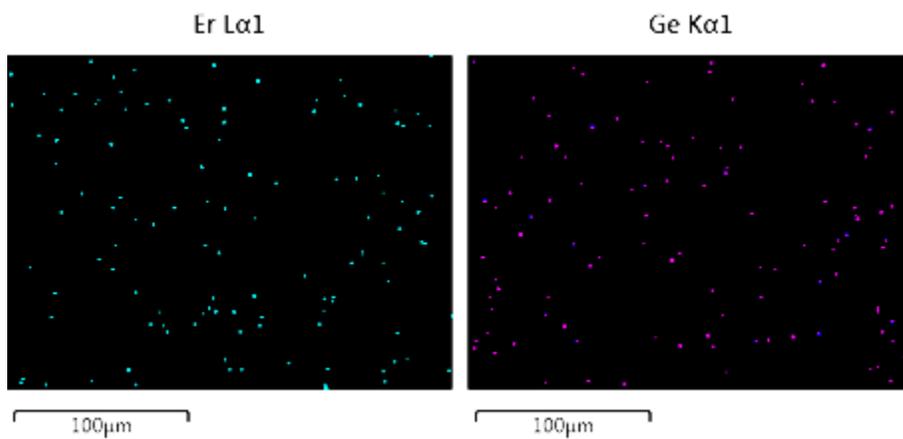


Figura 107. Mapeo elemental pH 2 a 75 °C.

Tabla 37. Composición en % de cada muestra estudiada por (SEM).

ELE M ENT O	BEN TON ITA %	PH 1 25°C %	PH 2 25°C %	PH 5 25°C %	PH 7 25° C%	PH 9 25°C %	PH 11 25°C	PH 2 35°C	PH 2 40°C	PH 2 55°C	PH 2 65°C	PH 2 75°C
O	58.0 5	56.8 5	59.8 5	50.4 2	49. 4	47.8 2	48.1 5	39.3 5	58.7 5	59.8	57.9 7	63.1 4
Na	1.58	0.72	1.08	27.2 5	40. 1	23.6 3	41.2 5	20.0 9	0.56	1	0.39	0.33
Mg	1.54	0.86	0.19	0.16	1.8 3	0.51	0.54	0	1.44	0.7	1.37	1.24
Al	6.04	7.59	4.19	4.34	0.5 5	4.27	1.31	2.04	5.47	4.35	4.08	4.21
Si	25.8 4	24.0 1	28.0 7	6.97	0	10.3 8	2.3	0	24.2 8	25.5 9	26.3 1	24.8 9
K	0.95	0.85	0.51	0.72	0	0.67	0.49	0	1.33	1.05	1.02	0.97
Ca	0.65	0.9	1.29	1.01	0.0 3	0.41	0.19	0.11	1	1.09	1.63	0.51
Ti	0.62	0.67	0.31	0	0	0.27	0.1	0	0.63	0.13	1.11	0.19
Fe	1.7	2.96	2.49	6.18	1.6 5	9.64	1.45	0	2.72	4.81	2.9	3.5
Ge	0	0.99	0.91	0.45	1.5 4	0	0.16	8.2	0.82	0	0	0
Pd	0	0	0	0.28	0	0.46	0	3.74	0	0	0	0.1
La	0	0.33	0.43	0	0	0	0	0	0.41	0.39	0.49	0
Ce	0	0.57	0.03	0	0	0.32	0.69	0	0.85	0.39	0.7	0
Nd	0	0.03	0	0	0.0 5	0	0	0	0	0.24	0	0
Sm	0	0.55	0.57	0.61	0	0.41	0.12	0	0	0	0.42	0
Eu	0	0.64	0	0.02	1.5	0.08	0.44	0	0.21	0	0	0
Tb	0	0.5	0	0	0	0	0.37	0	0.06	0.3	0	0
Er	0	0	0.08	0.47	0	0.12	0.23	0	0	0	0.37	0.23
Yb	0	0.19	0	0	0.8	0.56	0.28	7.77	0	0	0.92	0.01
Pt	0	0.79	0	1.12	2.5 5	0.45	1.93	18.7	1.47	0.16	0.32	0.68

Las siguientes tablas muestran el comportamiento del intercambio catiónico que se presentaron a lo largo de la investigación, donde podemos observar que en distintas condiciones de trabajo el intercambio catiónico presenta una preferencia para ciertos tipos de elementos, los siguientes datos nos ayuda a detectar que elementos podemos recuperar a ciertas condiciones de trabajo.

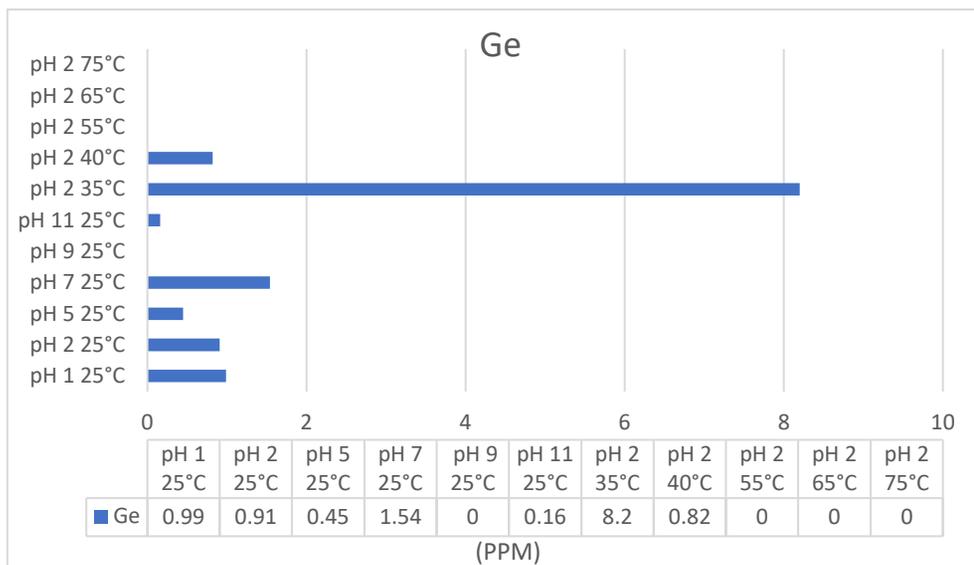


Figura 108. Partes por millón obtenidos de Ge en distintas condiciones.

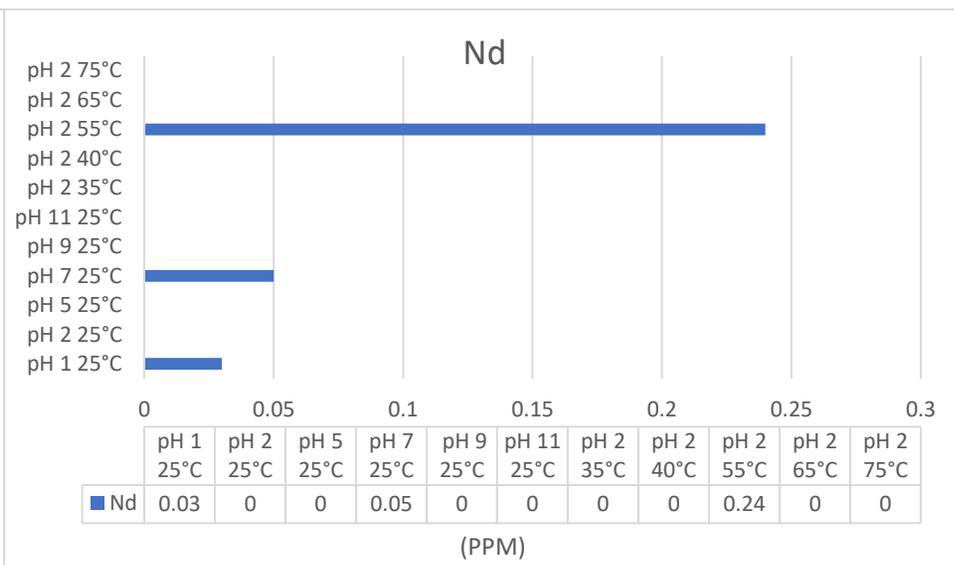


Figura 109. Partes por millón obtenidos de Nd en distintas condiciones.

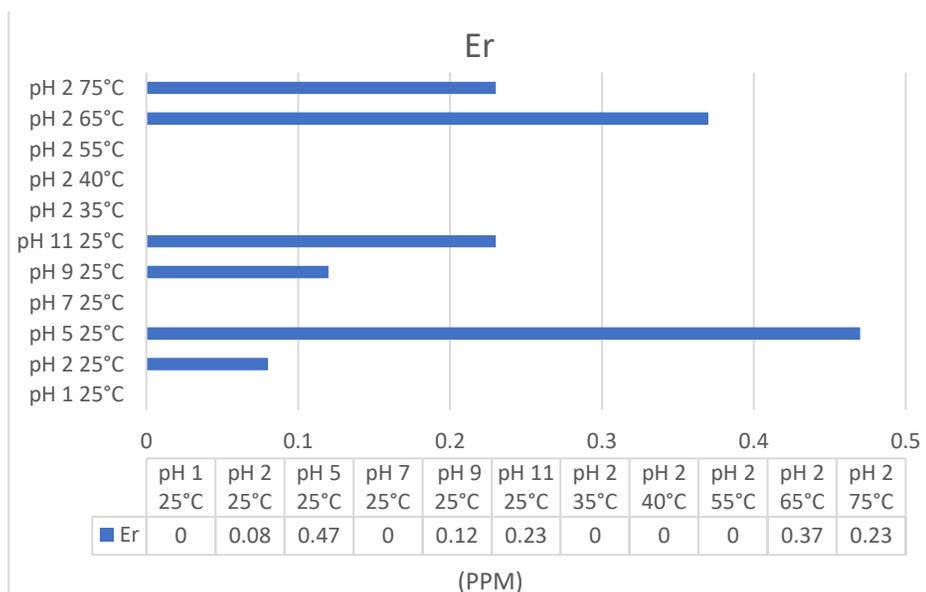


Figura 110. Partes por millón obtenidos de Er en distintas condiciones.

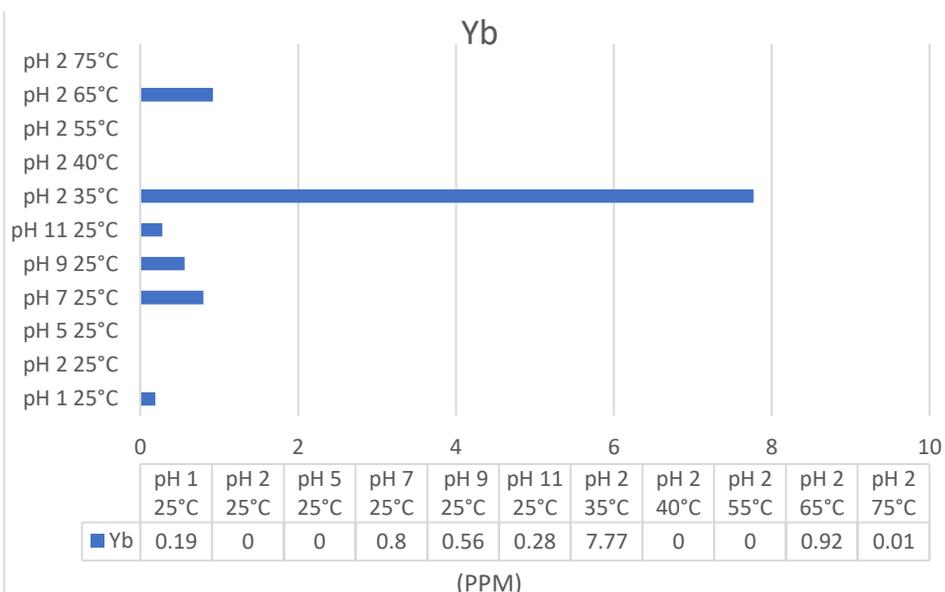


Figura 111. Partes por millón obtenidos de Yb en distintas condiciones.

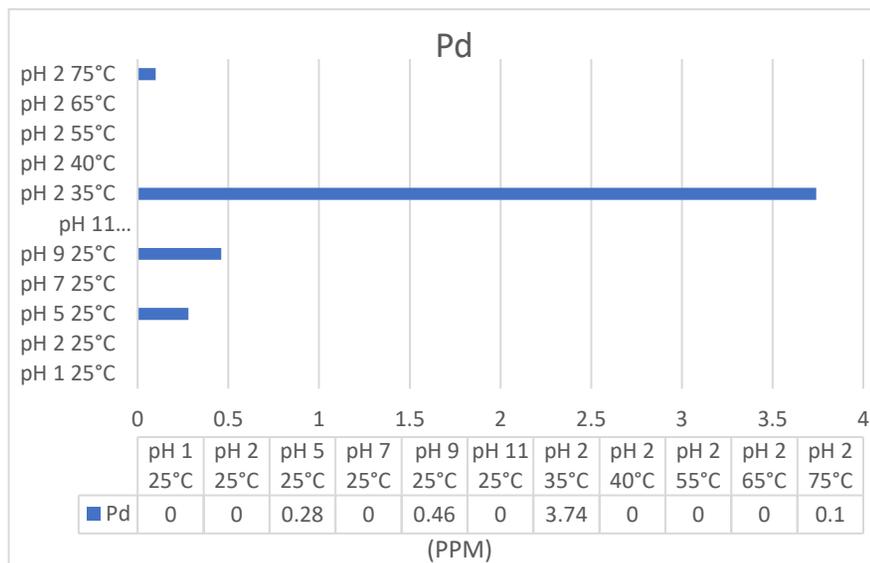


Figura 112. Partes por millón obtenidos de Pd en distintas condiciones.

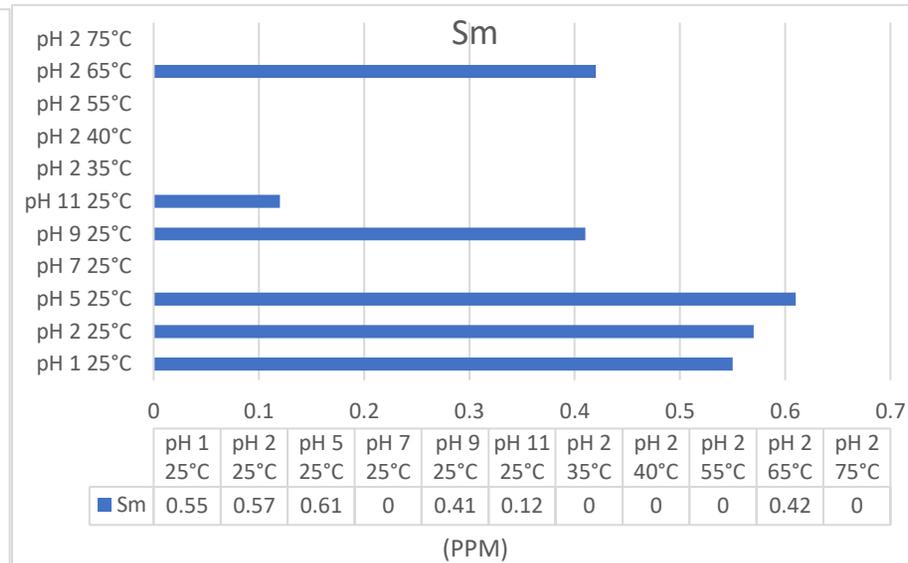


Figura 113. Partes por millón obtenidos de Sm en distintas condiciones.

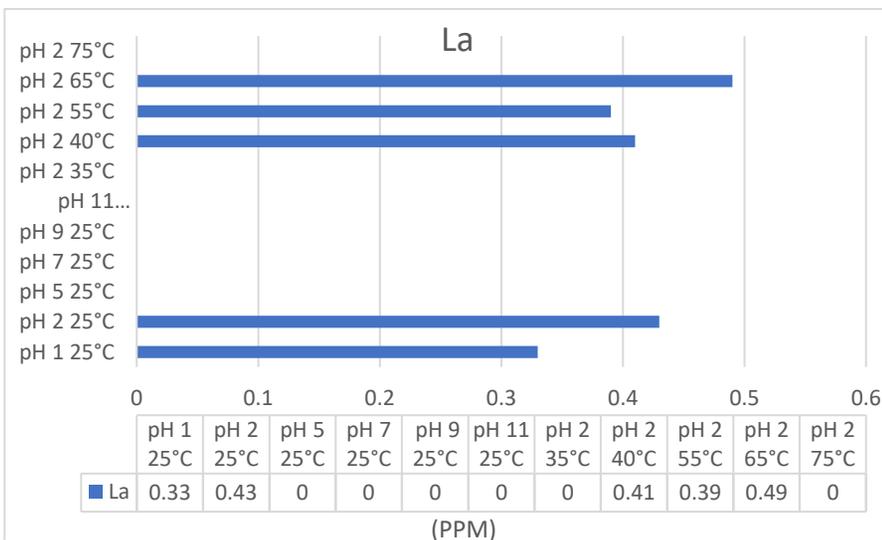


Figura 114. Partes por millón obtenidos de La en distintas condiciones.

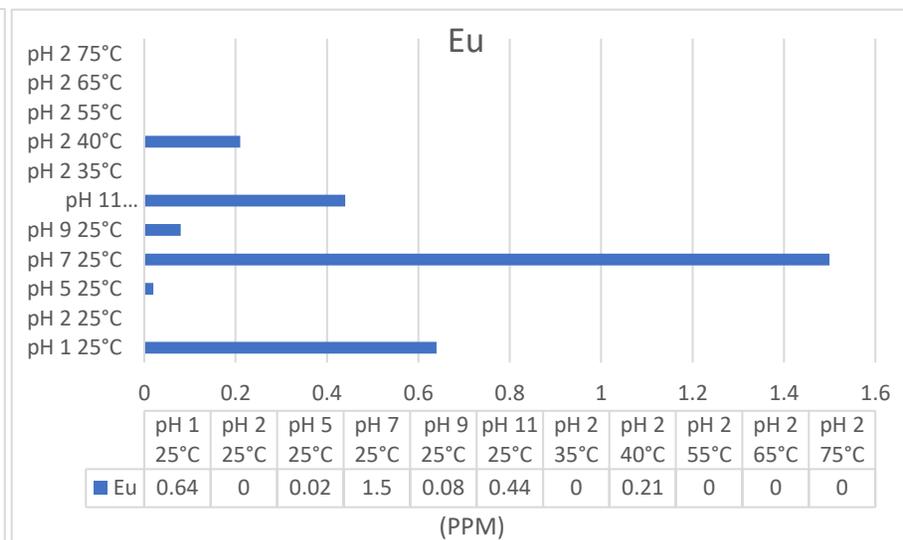


Figura 115. Partes por millón obtenidos de Eu en distintas condiciones.

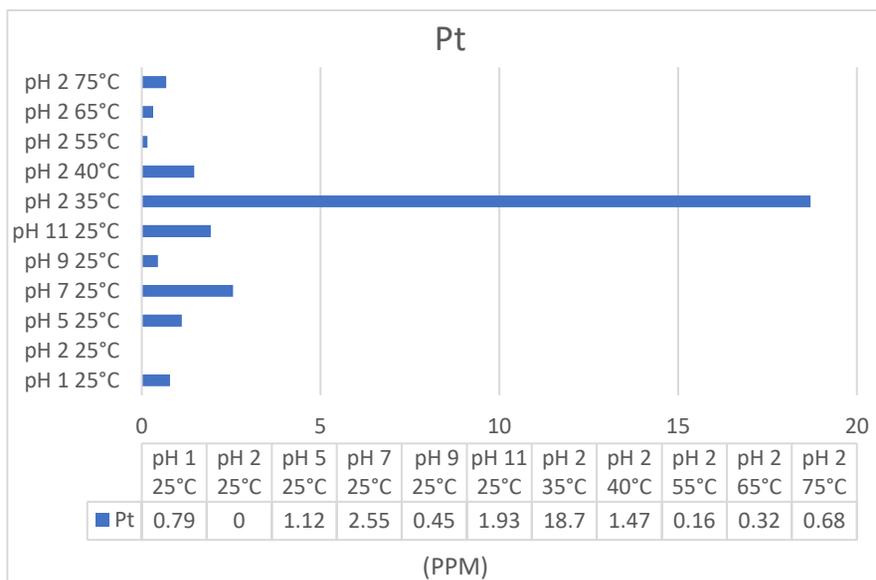


Figura 116. Partes por millón obtenidos de Pt en distintas condiciones.

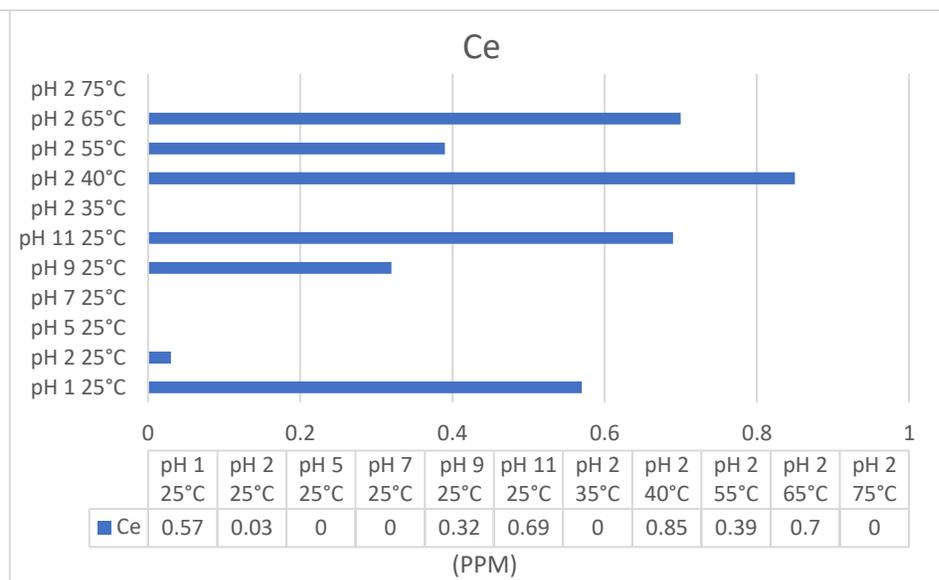


Figura 117. Partes por millón obtenidos de Ce en distintas condiciones.

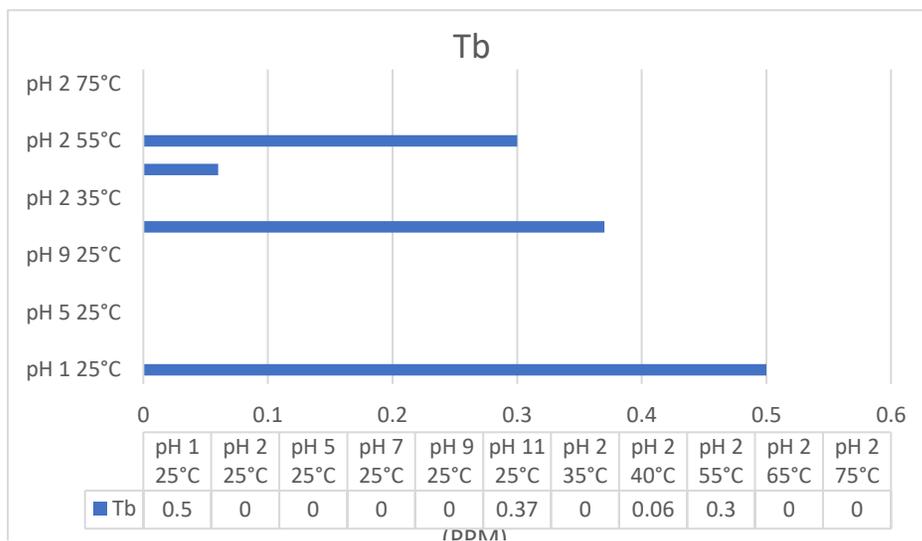


Figura 118. Partes por millón obtenidos de Tb en distintas condiciones.

Discusión de resultados.

El estudio de la recuperación de las REE alrededor del mundo es un tema de gran interés en la actualidad, la tendencia de la búsqueda de nuevas técnicas para recuperación de estos elementos se ha centrado en el método de intercambio iónico, estudios realizados por (Alshameri, et al., 2019) han determinado, que las tierras raras de fase intercambiable de iones se recuperan mediante proceso de lixiviación in situ utilizando $(NH_4)_2SO_4$ logrando entre 80 y 90% de extracción de REE (Moldoveanu y Papangelakis, 2013; Stoltz, 2017).

Siguiendo esta tendencia se realizó este proceso preliminar para obtener los REE en el licor de lixiviación, demostrando que las investigaciones anteriormente realizadas concuerdan con los resultados obtenidos.

Asu vez, en diversos estudios afirman que los minerales arcillosos, tienen propiedades absorbentes, siendo usados para la recuperación de ciertos elementos de REE, sin embargo (van der Watt & Waanders, 2012) menciona que las arcillas de silicato, son minerales con altas áreas superficiales y capacidades de adsorción, que permiten una mejor recuperación de estos elementos.

Es por tal motivo que el estudio del intercambio catiónico se realizó en base a un mineral arcilloso base silicato (Bentonita), los resultados obtenidos con variación de pH y temperatura, demostrando una tendencia en el proceso de absorción en pH ácido de 2 a una temperatura de 35 °C y a pH 7 a una temperatura de 25 °C.

De igual manera se observó que la bentonita presenta un comportamiento de absorción durante los primeros 20 minutos, posterior a eso sucede el fenómeno de desorción durante 20 minutos, siguiendo esta tendencia el tiempo adecuado para obtener la mejor eficiencia del proceso es de 2 horas, el fenómeno de absorción seguido de la desorción, es debido a que la estructura inicial de la bentonita se va descomponiendo hasta llenar a su máxima capacidad de absorción interna y superficial.

A su vez, el proceso tiene algunas complicaciones, debido a que, si la concentración de REE es muy alta, la cantidad de mineral tiene que ser proporcional sino ocurrida

un proceso de sobresaturación, haciendo que el proceso únicamente se lleve en la superficie del mineral y no internamente.

Es por tal motivo que los resultados obtenidos concuerdan con lo esperado, sin embargo, existen muchos factores a mejorar, como lo son en centrarse en aclarar los fenómenos que ocurren durante los 20 minutos de cada proceso como, en la comparativa de concentración del mineral bentonítico.

En las figuras 119 y 120 muestran la evolución de las experimentaciones llevadas a cabo, donde hay un gran cambio al comparar la experimentación llevada a cabo con variación de pH y temperatura.

Observando que la mejor condición presente durante toda la experimentación es trabajar con un pH 2 a 35 °C

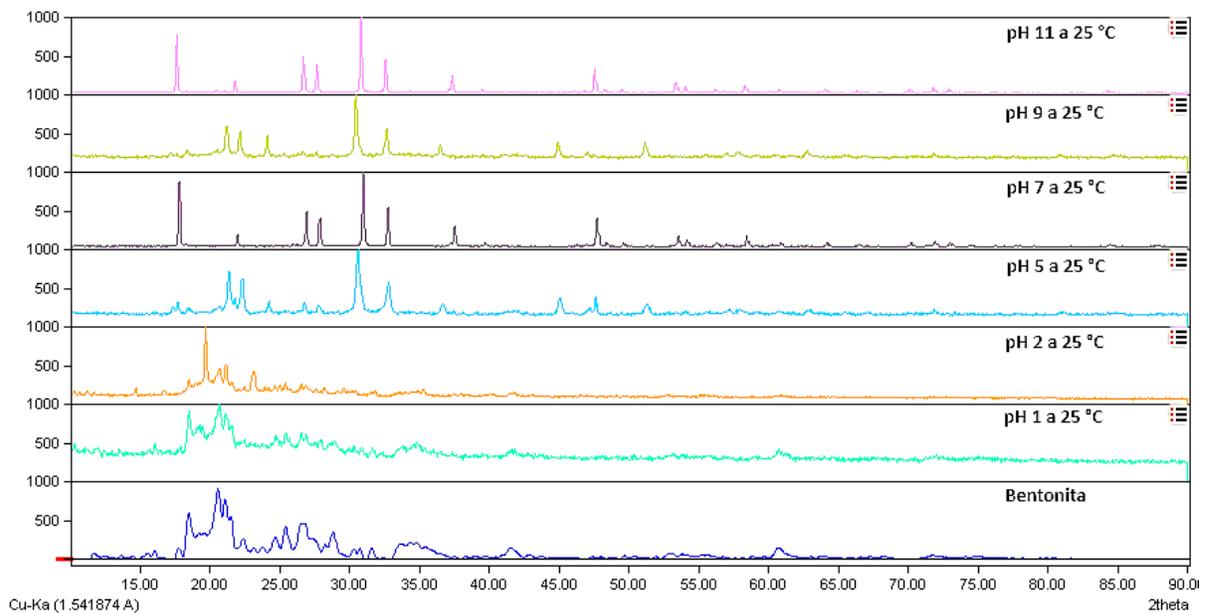


Figura 119. Empalme de la evolución de bentonita posterior al intercambio catiónico con respecto a la variación de pH.

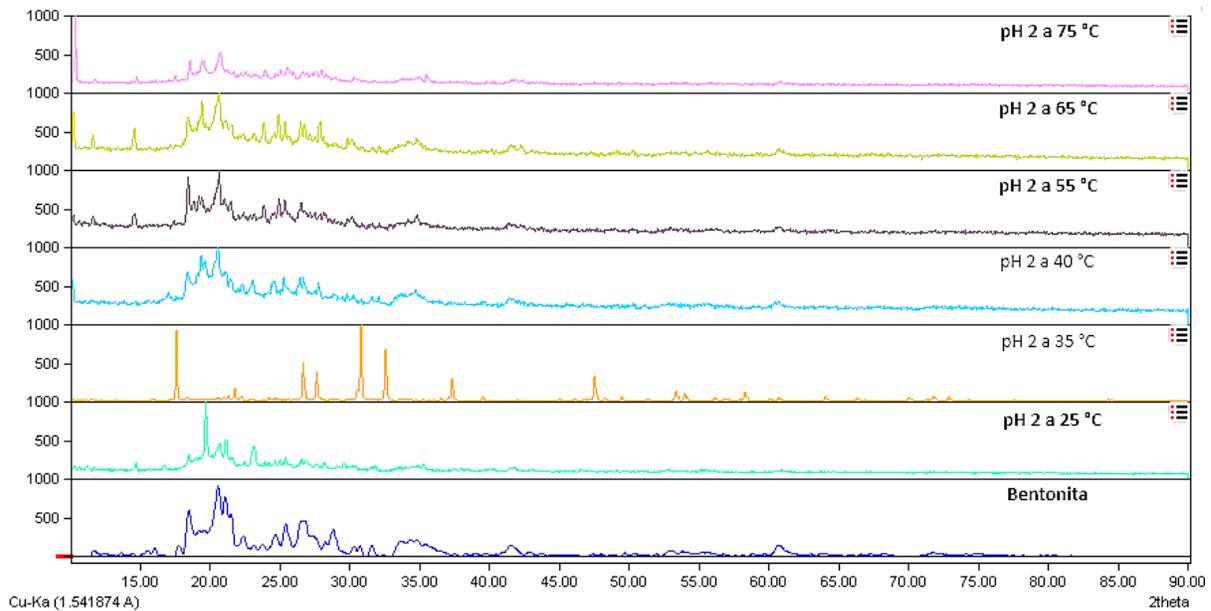


Figura 120. Empalme de la evolución de bentonita posterior al intercambio catiónico con respecto a la variación de temperatura.

Para el caso de estudio se determina que, si se trabaja con un solo tipo de variación, siendo pH o temperatura no existe una preferencia particular para ciertos elementos, pero en conjunto si se llega a presentar esta tendencia, comparando la experimentación realizada por (Hernandez-Avila, et al., 2021) concordamos que la bentonita presenta una alta eficiencia de recuperación de tierras raras.

De acuerdo a los resultados graficados en la Figura 121 nos muestra la concentración recuperada en cada proceso experimental, indicando nuevamente que el mejor proceso de recuperación es bajo condiciones de pH 2 a 35°C.

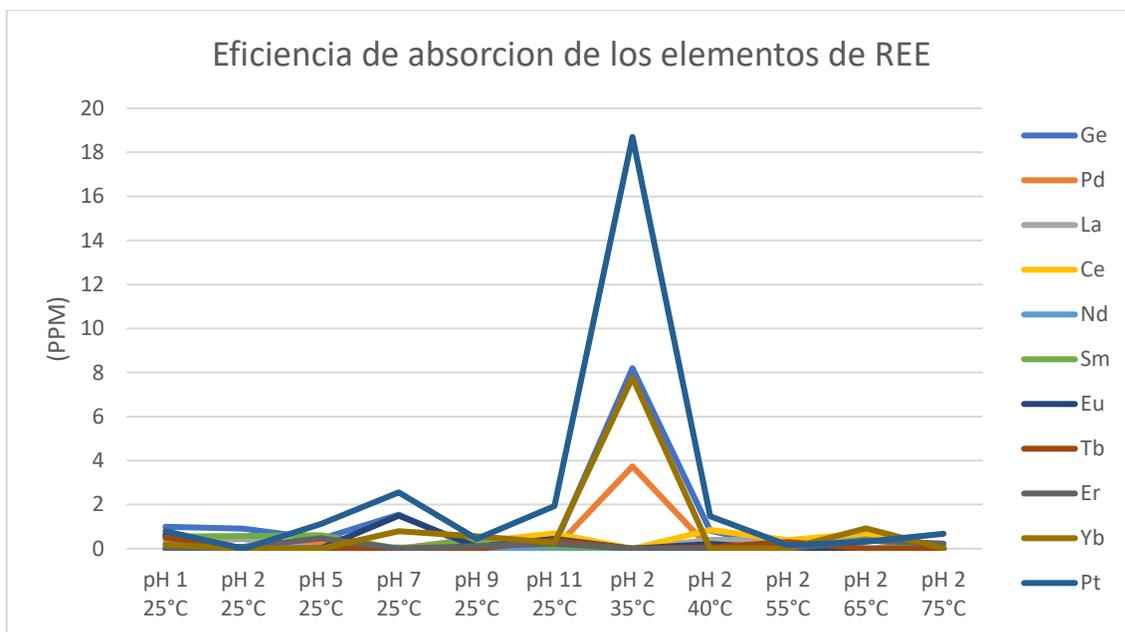


Figura 121. Empalme de la concentración recuperada en cada proceso experimental.

En la Figura 122 muestra el empalme de la relación entre el tamaño de cristal contra la cristalinidad de todos los procesos experimentales.

En donde se puede observar las distintas fases de la bentonita con intercambio catiónico en distintas condiciones teniendo zonas de alta y baja cristalinidad en un rango de 1.2% - 81%, mientras que el tamaño de cristal se encuentra entre un rango de 2.88 – 6.06 nm y la fase con mayor cristalinidad es el PDF [96-101-1050] con un 81% y un tamaño de cristal de 3.7433 (nm), mientras que la fase con menor cristalinidad es el PDF [96-201-3697] con un 1.2% y un tamaño de cristal de 4.264 nm.

El fenómeno de crecimiento del tamaño de partícula y el aumento de cristalinidad se ve presente por la precipitación de compuestos, la formación de estructuras mas organizadas, el cambio en la interacción entre los cationes y condiciones se sobre saturación al aumentar el pH.

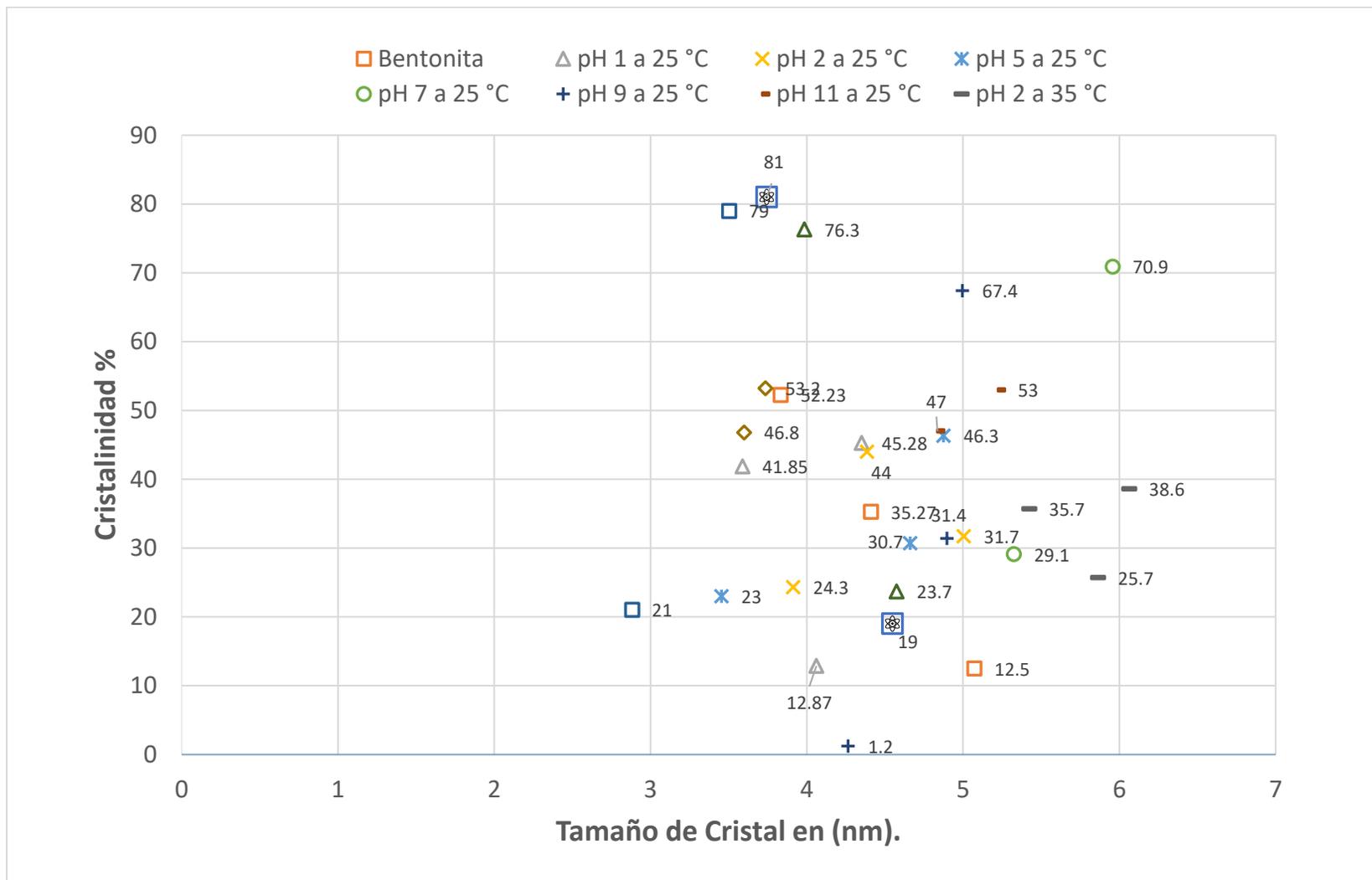


Figura 122. Empalme entre cristalinidad y tamaño de cristal.

Capítulo 6 Conclusiones.

De acuerdo a los estudios preliminares se determinó que las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de intercambio catiónico, es recomendable tener tamaños de partículas de maya -400 o menores, debido a que menor tamaño de partícula existe un área superficial más grande ayudando al proceso de absorción de las partículas de tierras raras.

Teniendo en cuenta la comparativa de todas las experimentaciones que se realizaron se determinó que las mejores condiciones para la recuperación de tierras raras con variación de pH, es a un pH de 7 a 25 °C, mientras que, con los estudios de variación de temperatura, se determinó que al trabajar con un pH 2 de y a 35 °C obtenemos la mejor recuperación de todos los procesos antes mencionados.

Sin embargo, al empezar a realizar la interpretación de los resultados observamos que se presenta el proceso de absorción y desorción a determinado tiempo, sin embargo, el proceso que se realizó fue en un tiempo muy excesivo para el proceso de intercambio catiónico, lo que implica que los resultados obtenidos pudieron ser superiores, aunado a esto, para futuras investigaciones nos podemos centrar en estudiar más a fondo que sucede en los tiempos antes mencionados para tener en claro si existe una tendencia de absorción de ciertos elementos en dichos tiempos.

Como punto final la utilización del mineral bentonítico es adecuado para la recuperación de tierras raras, además de ser un proceso muy eficiente en comparación con los existentes, siendo más económico y sustentable.

Referencias

- Agency., E. E. (2016). *Sustainable Materials Management: Making Better Use of Resources*. . EEA Report.
- Alemrajabi, M. (2018). *Recovery of Rare Earth Elements from an Apatite Concentrate*. Retrieved from https://www.academia.edu/66102001/Recovery_of_Rare_Earth_Elements_from_an_Apatite_Concentrate?hb-sb-sw=80265574
- Alguacil, F. j. (1997). Procesos de separación de las tierras raras(. *Revista de Metalurgia*, 187-196.
- Alguacil, F. J. (2019). *Recycling of Rare Earths from Scrap*. CRC Press.
- Alshameri, A., H. H., C. X., J. Z., W. X., R. Z., & H. W. (2019). Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and. *Elsevier*, 149-161.
- Aref Alshameri, Hongping He, Chen Xin, Jianxi Zhu, Wei Xinghu, Runliang Zhu, & Hailong Wang. (2019). Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and. *Elsevier*, 149-161.
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 1285-1303.
- bbadi, A., & Mucsi , G. (2024). A review on complex utilization of mine tailings: Recovery of rare earth elements and residue valorization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113118>
- Bhatt, A. M. (2020). *Rare Earth Elements: Recycling, Recovery and Environmental Impact*. CRC Press.
- Bryant, G. J. (2015). *Examining Perspectives On China*. Miami, Florida: Florida International University.

- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región.*, 73-90.
- Cerecedo Sáenz, E., Rodríguez-Lugo, V., Hernández Ávila, J., Mendoza- Anaya, D., Reyes-Valderrama, M., Moreno Pérez, E., & Salinas Rodríguez, E. (2018). *Mineralization of Rare Earths, Platinum and Gold in a Sedimentary Deposit, Found Using an Indirect Method of Exploration*. Mineral de la Reforma.: Aspects in Mining & Mineral Science.
- Cerecedo Sáenz, E., Salinas Rodríguez, E., Amador Ortega, C., Gutiérrez Amador, M., Sánchez Trujillo, M., & Hernández Ávila, J. (2019). Recuperación de Tierras Raras Mediante Intercambio Catiónico, Usando Bentonita Natural: Estudio Preliminar. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 98-103.
- Cerecedo-Sáenz, E., Rodríguez-Lugo, V., Hernández Ávila, J., Mendoza- Anaya, D., Reyes-Valderrama, M. I., Moreno-Pérez, E., & Salinas-Rodríguez, E. (2018). Mineralization of Rare Earths, Platinum and Gold in a Sedimentary Deposit, Found Using an Indirect Method of Exploration. *Aspects in Mining & Mineral Scienc*, 9.
- Council., N. R. (2008). *Critical Materials: Present Danger to U.S. Manufacturing*. National Academies Press.
- Dženita Avdibegović, Bengi Yagmurlu, Carsten Dittrich , Mercedes Regadío, Bernd Friedrich, & Koen Binnemans . (2018, Septiembre). Combined multi-step precipitation and supported ionic liquid phase chromatography for the recovery of rare earths from leach solutions of bauxite residues. In *Hydrometallurgy* (Vol. 180, pp. 229-235). ELSEVIER. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet>.
- F Vegliò, R Quaresima, P Fornari, & S Ubaldini. (2003). Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 23, 245-252. doi:[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00157-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00157-5)

- Farzaneh Sadri, A. M. (2017). A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of Rare Earths*, 739-752.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 385-470.
- Galanakis, C. M. (2018). *Sustainable Recovery and Reutilization of Cereal Processing By-Products*. Woodhead Publishing.
- Gen Zhang, S., Yang, M., Liu, H., Pan, D.-A., & Tian, J.-J. (2013). Recovery of waste rare earth fluorescent powders by two steps acid leaching. *Rare Metals*, 609-615. doi:DOI 10.1007/s12598-013-0170-6
- Georgiana A. Moldoveanu, V. G. (2012). Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *ELSEVIER*, 71-78.
- Gschneidner, K. A.-C. (2000). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier.
- Hernández, L. A., Lapidus, G., & González, F. (2019). Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder with organic and inorganic ligands. *ELSEVIER*, 53-58.
- Hernández-Ávila, J., Cerecedo-Sáenz, E., Salinas-Rodríguez, E., Arenas-Flores, A., Gutiérrez-Amador, M., & Monroy-Olguín, C. (2013). Concentración por gravimetría de un depósito tipo SEDEX de (Au-Pt). *PADI*, 10-14.
- Hernandez-Avila, J., Serrano-Mejía, E., Salinas-Rodríguez, E., Cerecedo-Sáenz, E., Reyes-Valderrama, M., Gutiérrez-Amador, M., & Rodríguez-Lugo, V. (2021). Use of Porous non Metallic Minerals to Remove Heavy Metals, Precious Metals and Rare Earths, by Cationic Exchange. In M. Murillo-Tovar, H. A. Saldarriaga Noreña, & A. Saeid, *Trace Metals in the Environment - New Approaches and Recent Advances* (pp. 1-19). EU: IntechOpen.

- Ho, Y. S. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 451-465.
- Humphries, M. (2013). *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*. EE. UU: Congressional Research Service.
- Kim et al., R. (2016). Optimization of acid leaching of rare-earth elements from mongolian apatite-based ore. *Minerals*.
- Krishnamurthy, N. &. (2016). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press.
- Kumari et al., A. (2015). *Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review*.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of substances. K. Sven. *Vetenskapsakad. Handl*, 1-39.
- Lesnov, F. P. (2012). *Rare Earth Elements in Ultramafic and Mafic Rocks and their Minerals: Minor and Accessory Minerals*. CRC Press.
- LêVãnHưởng. (2014). *CARTOGRAFÍA DEL POTENCIAL MINERAL PARA YACIMIENTOS MINERALES TIPOSEDEX EN EL OESTE DE PINAR DEL RÍO*. Pinar del Río: UNIVERSIDAD DE PINAR DEL RÍO.
- Lima, I. B. (2016). *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Elsevier.
- López, L. Q. (2016, Mayo 9). RECUPERACIÓN DE LITIO Y ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE BATERIAS GASTADAS. Mineral de la Reforma: UAEH.
- Lucas, J. L. (2014). *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. Elsevier.
- M. S.a et al., M. (2013). Rate of Rare Earths Leaching in HCl, H₂SO₄ and HNO₃.
- Martínez, E. (2014, Junio). México con Posibilidades para Producir «Tierras Raras» para Energía Renovable.

- Mihaljevič, M., Ettler, V., Hradil, D., Šebek, O., & Strnad, L. (2006). Dissolution of bentonite and release of rare earth elements at different solid / liquid ratios in a simulated wine purification process. *Applied Clay Science*, 36-46.
- Minero, D. G. (2017). *PERFIL DE MERCADO DE LA BENTONITA*. México: secretaria de economía y secretaria de minería.
- René, A. (2017, Julio 8). México se suma a la fiebre de las tierras raras.
- S.Chegruche, A.Mellah, & S.Telmoune. (1997). REMOVAL OF LANTHANUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL BENTONITE. *Elsevier Scienc*, 1733-1737.
- Saleh, H. E.-D. (2017). *Urban Mining for Waste Management and Resource Recovery*. Springer.
- van der Watt, J., & Waanders, F. (2012). Leaching of rare earth elements from bentonite clay. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 281-285.
- Voncken, J. (2016). *The Rare Earth Elements An Introduction*. US: Springer.
- Wang, M. D. (1996). The History of China's Rare Earth Industry. *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, 131-147.
- Wencai Zhang, A. N. (2020, marzo). Effects of contaminant metal ions on precipitation recovery of rare earth elements using oxalic acid. *Journal of Rare Earths*, 482-490. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.11.008>
- Wu, D., Zhu, C., Chen, Y., Zhu, B., Yang, Y., Wang, Q., & Ye, W. (2012). Preparation, characterization and adsorptive study of rare earth ions using magnetic GMZ bentonite. *Applied Clay Science*, 87-93.
- Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., & Goto, M. (2013, Marzo 19). Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials*, 79-88. doi:[doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.026](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.026).

Yang, S., Li, J., Lu, Y., Chen, Y., & Wang, X. (2009). Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: Effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. *Applied Radiation and Isotopes*, 1600-1608.