



Universidad Autónoma del Estado de
Hidalgo

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Licenciatura en Ingeniería de Materiales

Anteproyecto

**“Estudio preliminar para la recuperación de tierras raras mediante
intercambio catiónico usando mineral de fosforita”**

Presenta

Jair Reyes Gutiérrez

Director de tesis

Dr. Juan Hernández Ávila

Codirector

Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

Mineral de la Reforma, Hgo., 11 de febrero de 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Dirección
Office of the Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de abril de 2026

Número de control: ICBI-D/649/2026
Asunto: Autorización de impresión.

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

Con 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 Minero Metalúrgica **Jair Reyes Gutiérrez**, quien presenta el trabajo de titulación **"Estudio preliminar para la recuperación de tierras raras mediante intercambio catiónico usando mineral de fosforita."**, ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

Secretario: Dra. Montserrat Cruz Hernández

Vocal: Dr. Juan Hernández Ávila

Suplente: Dr. Javier Flores Badillo

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

GVR/MMM

"Amor, Orden y Progreso"



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

uaeh.edu.mx

Contenido

Introducción	5
OBJETIVOS	7
Objetivo General.....	7
Objetivos específicos.....	7
Hipótesis.....	8
Justificación	8
PRODUCTOS	9
Marco teórico	9
Elementos de Tierras Raras: definición e importancia estratégica	9
Comportamiento geoquímico y especiación de los REE	9
Depósitos tipo SEDEX y presencia de REE en México	10
Hidrometalurgia aplicada a la recuperación de REE	11
Fundamentos del intercambio catiónico	11
Fosforita: composición mineralógica y potencial adsorbente.....	12
Influencia del pH en procesos de adsorción e intercambio	12
Técnicas de caracterización mineralógica y química	13
Sustentabilidad y alternativas a métodos convencionales	13
Fundamentación integral del estudio	14
Procedimiento	14
Material	14
Procedimiento experimental.....	15
Resultados y Discusión	16
Caracterización	16
Caracterización de fosforita natural después del intercambio catiónico.	18
Caracterización química y mineralógica de la fosforita natural	24
Análisis morfológico por SEM-EDS	25
Intercambio catiónico con soluciones sintéticas	25
Intercambio catiónico con licores de lixiviación de mineral tipo SEDEX	26

Influencia del pH en la eficiencia de intercambio	26
Evidencia estructural post-intercambio	27
Comparación con literatura y relevancia técnica	27
Implicaciones industriales y ambientales	28
Conclusiones	28
Referencias Bibliográficas.....	29

Introducción

México, tradicionalmente se ha centrado en la minería y metalurgia extractiva de metales preciosos de plata, oro y metales base desde el siglo XVI, que se encuentran emplazados en rocas ígneas; y en lo referente a su extracción por volumen ocupa los diez primeros lugares a nivel mundial.

Por otro lado, 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, porque las características particulares de este tipo de menas así lo ameritan, ya que se emplazan en rocas sedimentarias y después porque sus valores son 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).

Por su parte, la implementación de tierras raras en los procesos industriales han permitido que grandes concentraciones de soluciones ácidas a partir de los lixiviados de estos metales, sean vertidos en los ambientes acuáticos y terrestres (Fu & Wang, 2011; O'Connell et al., 2008); Así mismo, existen técnicas para tratar de recuperar las tierras raras y metales preciosos, 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, se ha realizado una extensa investigación sobre la extracción de Elementos de Tierras Raras (REE), principalmente de caolinita (Chi, 1989; Moldoveanu & Papangelakis, 2012), reportándose la recuperación de REE de dos tipos de arcillas (ricas en itrio y medio itrio), e indican que el patrón de Difracción de Rayos-X (DRX) de las arcillas se compone de una base de illita, mica, cuarzo y caolinita como componentes principales.

Por otro lado, en la extracción de tierras raras ha habido un interés significativo en la adsorción, especiación, y distribución de esos elementos en arcillas. 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). Cabe mencionar que estas investigaciones se enfocaron en revelar el comportamiento de las tierras raras en el proceso de lixiviación y su influencia de diversos agentes de lixiviación en la recuperación de tierras raras contenidas en las arcillas mencionadas.

Por otra parte, los 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 ión (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 (Bickmore et al., 2003; Churakov, 2006; Churakov, 2007), que contienen ambos grupos de compuestos de base bruta y ácido. Otros autores (Stackhouse et al., 2001; Suter et al., 2015) han informado de que la acción de las demarcaciones de los iones ha sido una reacción de catálisis simple, como la polimerización.

Las propiedades de cambio iónico 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. Esta carga negativa es permanente y derivada de la sustitución isomórfica, sin embargo, una

pequeña parte de ella es dependiente del pH. A $\text{pH} \geq 5$ se liberan protones, posiblemente a partir de iones de aluminio trivalente, hidróxido de aluminio o grupos H_3O^+ conectados con los bordes de fractura, lo cual crea un pequeño déficit adicional de carga positiva (Hernández, 2015).

Por otro lado, los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras presentan un comportamiento peculiar, que consiste en que tienen propiedades similares entre sí, lo cual hace que su separación con los procedimientos convencionales no sea fácil (Roldán et al., 2018; Cerecedo et al., 2018).

Por lo tanto, el presente trabajo de investigación propone una alternativa innovadora del uso de la fosforita (por su alta capacidad de intercambio iónico) para la recuperación de iones de tierras raras y metales preciosos a partir de soluciones preparadas con estándares conocidos y de una solución lixiviada de un mineral tipo SEDEX rico en estos elementos, evaluándose el efecto del pH.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar las condiciones óptimas de lixiviación de tierras raras en un mineral Sedimentario Exhalativo en el estado de Hidalgo (México), para determinar el mejor intercambiador iónico evaluando en mineral de fosforita.

Objetivos específicos

Revisión bibliográfica exhaustiva de las fuentes disponibles de metalurgia extractiva de tierras raras, intercambio iónico.

Recolección de muestras por el método de canaletas y esquirlas.

Preparación de muestras, Conminución y análisis granulométrico.

Caracterizar las muestras por MEB-EDS, DRX, ICP, FRX.

Realizar la lixiviación del mineral en H_2SO_4 .

realizar el intercambio iónico con fosforita

Caracterizar los líquidos por ICP y los sólidos por DRX y MRB-EDS.

Hipótesis

Se realizará la lixiviación de un material natural (yacimiento SEDEX) con contenidos de tierras raras, los licores de lixiviación se utilizarán para hacer ensayos de intercambio iónico con fosforita. Si el líquido resultante de la reacción con los minerales es de baja o nulo contenido de tierras raras se realizó el intercambio.

Justificación

El uso de tierras raras en las innovaciones actuales, que han permitido el desarrollo tecnológico de industrias tales como la de la computación, electrónica, robótica, automotriz, etc., pone de manifiesto la necesidad de encontrar nuevas formas de obtener dichos elementos a partir de fuentes primarias y secundarias. Es por ello, que es necesario buscar alternativas para recuperar estos elementos y en el presente trabajo se buscara obtener resultados relacionados a la adsorción de algunos elementos de tierras raras y metales preciosos, usando un mineral natural, tal como la fosforita. De este modo, se llevaran a cabo experimentos para recuperar los elementos mencionados (Ce, La, Nd, Yb, Pd y Au) contenidos en soluciones sintéticas, y en soluciones procedentes de la lixiviación de un mineral tipo Sedimentario Exhalativo (SEDEX) del estado de Hidalgo, en México.

PRODUCTOS

Obtención de título de licenciatura.

Marco teórico

Elementos de Tierras Raras: definición e importancia estratégica

Los Elementos de Tierras Raras (REE, Rare Earth Elements) comprenden los quince elementos del grupo de los lantánidos, junto con el itrio y, en algunos contextos, el escandio. A pesar de su nombre, estos elementos no son escasos en la corteza terrestre; sin embargo, raramente se encuentran concentrados en yacimientos económicamente viables, lo que justifica su clasificación como minerales críticos.

De acuerdo con el U.S. Geological Survey (2023), los REE son considerados estratégicos debido a su papel esencial en sectores tecnológicos de alto valor agregado, tales como la fabricación de imanes permanentes de neodimio-hierro-boro, dispositivos electrónicos, catalizadores industriales, tecnologías de energía renovable y sistemas de almacenamiento energético.

La importancia industrial de elementos como cerio (Ce), lantano (La), neodimio (Nd) e iterbio (Yb) radica en sus propiedades ópticas, catalíticas y magnéticas únicas. Estas propiedades derivan de la configuración electrónica del subnivel 4f, que confiere comportamientos químicos muy similares entre los lantánidos, dificultando su separación mediante procesos convencionales (Roldán et al., 2018; Cerecedo et al., 2018).

Comportamiento geoquímico y especiación de los REE

Los REE presentan predominantemente estado de oxidación trivalente en sistemas naturales. La denominada contracción lantánida genera una disminución progresiva del

radio iónico conforme aumenta el número atómico, influyendo en su comportamiento de adsorción y complejación.

En ambientes sedimentarios, los REE pueden encontrarse:

- Sustituyendo calcio en minerales fosfatados.
- Asociados a arcillas.
- Adsorbidos en óxidos e hidróxidos de hierro.
- Vinculados a materia orgánica.
- Dispersos como elementos traza en matrices siliciclásticas.

Cerecedo et al. (2018) reportaron la presencia de tierras raras en depósitos sedimentarios del estado de Hidalgo, asociadas a sistemas tipo SEDEX. La movilidad geoquímica de estos elementos depende de factores como pH, potencial redox y composición iónica del medio.

En soluciones ácidas, los REE tienden a permanecer como especies acuosas solubles, lo que permite su recuperación mediante procesos hidrometalúrgicos (Moldoveanu & Papangelakis, 2012).

Depósitos tipo SEDEX y presencia de REE en México

Los depósitos Sedimentarios Exhalativos (SEDEX) se originan por la expulsión de fluidos hidrotermales ricos en metales hacia cuencas marinas sedimentarias. Tradicionalmente se explotan por su contenido en Pb-Zn-Ag; sin embargo, investigaciones recientes han identificado concentraciones relevantes de tierras raras y metales preciosos en este tipo de sistemas (Cerecedo et al., 2018).

En México, particularmente en Hidalgo, se han documentado depósitos con contenidos significativos de Ce, La, Nd y otros elementos estratégicos. La recuperación de estos metales representa un reto técnico debido a su baja concentración y distribución dispersa en la matriz mineralógica (Roldán et al., 2018).

Hidrometalurgia aplicada a la recuperación de REE

La hidrometalurgia constituye una alternativa eficiente para la recuperación de metales a partir de minerales de baja ley. En el caso de los REE, la lixiviación ácida con ácido sulfúrico es uno de los métodos más utilizados debido a su alta eficiencia y bajo costo operativo.

Moldoveanu y Papangelakis (2012) estudiaron la recuperación de REE adsorbidos en minerales arcillosos y concluyeron que el mecanismo dominante es la desorción controlada por la protonación superficial. Chi (1989) demostró que la lixiviación de arcillas caoliníticas permite liberar tierras raras adsorbidas bajo condiciones ácidas controladas.

Factores como tamaño de partícula, concentración del reactivo, temperatura y tiempo de contacto influyen directamente en la eficiencia del proceso de disolución.

Fundamentos del intercambio catiónico

El intercambio catiónico es un proceso fisicoquímico reversible mediante el cual un sólido con carga negativa superficial intercambia cationes con una solución acuosa. Esta propiedad es característica de minerales con estructura laminar o con defectos cristalinos que generan carga estructural permanente (Hernández, 2015).

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) representa la cantidad máxima de cationes que un material puede retener por unidad de masa. En minerales naturales, esta capacidad depende de:

- Sustitución isomórfica.
- Área superficial específica.
- Presencia de grupos funcionales reactivos.
- Condiciones de pH del sistema.

Bickmore et al. (2003) y Churakov (2006) demostraron que los bordes de partículas minerales presentan mayor reactividad química que los planos basales, favoreciendo procesos de adsorción selectiva.

En el caso de los lantánidos, su estado trivalente y alta densidad de carga favorecen su interacción con sitios activos negativos, incrementando la eficiencia del intercambio en comparación con cationes monovalentes.

Fosforita: composición mineralógica y potencial adsorbente

La fosforita es una roca sedimentaria compuesta principalmente por apatita, un fosfato de calcio con estructura cristalina capaz de incorporar sustituciones iónicas. Tradicionalmente, su explotación está orientada a la producción de fertilizantes.

Según la Food and Agriculture Organization (2019), la fosforita constituye la principal fuente mundial de fósforo. No obstante, estudios recientes han explorado su potencial como material adsorbente para metales multivalentes.

Fu y Wang (2011) reportaron que materiales fosfatados presentan alta eficiencia en la remoción de metales pesados debido a la afinidad química de los grupos fosfato por cationes multivalentes.

La interacción entre REE^{3+} y grupos fosfato puede ocurrir mediante:

- Adsorción electrostática.
- Complejación superficial.
- Sustitución parcial de calcio.

Estas características justifican la evaluación de la fosforita como intercambiador iónico natural en el presente estudio.

Influencia del pH en procesos de adsorción e intercambio

El pH del sistema controla tanto la carga superficial del adsorbente como la especiación química del metal en solución. A valores de pH bajos, la competencia con protones puede

disminuir la eficiencia de adsorción. Conforme el pH aumenta, la superficie mineral adquiere mayor carga negativa, favoreciendo la retención de cationes metálicos.

Alshameri et al. (2019) demostraron que la adsorción de lantánidos en minerales naturales aumenta significativamente en rangos de pH intermedios y ligeramente alcalinos.

La evaluación experimental del efecto del pH en el presente trabajo permite determinar las condiciones óptimas para maximizar la eficiencia del intercambio catiónico con fosforita.

Técnicas de caracterización mineralógica y química

La caracterización estructural y composicional es fundamental para comprender los mecanismos de interacción entre la fosforita y los REE.

La Difracción de Rayos X permite identificar fases cristalinas presentes antes y después del intercambio. La Microscopía Electrónica de Barrido con EDS facilita la observación morfológica y el análisis elemental semicuantitativo.

La Espectrometría de Plasma Inductivamente Acoplado proporciona alta sensibilidad para cuantificar concentraciones de REE en solución (Moldoveanu & Papangelakis, 2012).

La integración de estas técnicas permite correlacionar resultados químicos con cambios estructurales del mineral.

Sustentabilidad y alternativas a métodos convencionales

Los procesos convencionales de recuperación de tierras raras pueden generar impactos ambientales significativos debido al uso intensivo de reactivos químicos y la generación de residuos ácidos.

El uso de minerales naturales como la fosforita representa una alternativa potencialmente más sostenible y económicamente viable. La implementación de materiales disponibles localmente puede reducir costos de operación y dependencia tecnológica externa (USGS, 2023).

El desarrollo de métodos alternativos de recuperación de REE se alinea con los principios de economía circular y transición energética.

Fundamentación integral del estudio

Considerando:

- La presencia de REE en depósitos tipo SEDEX de Hidalgo (Cerecedo et al., 2018).
- La eficacia de la lixiviación ácida en la liberación de REE (Chi, 1989; Moldoveanu & Papangelakis, 2012).
- La capacidad de intercambio catiónico de minerales naturales (Hernández, 2015).
- La afinidad química de materiales fosfatados por cationes multivalentes (Fu & Wang, 2011).

Se justifica técnicamente la evaluación de la fosforita como material intercambiador para la recuperación de tierras raras.

Procedimiento

Material

La fosforita utilizada en este trabajo fue muestreada en la región minera del "Ejido Severino Ceniceros" en el estado de Durango, México. Para las técnicas de caracterización, fue necesario preparar la muestra a tamaños de partícula inferiores a 100 μm , y luego caracterizar mediante los siguientes métodos analíticos: El análisis granulométrico se realizó por vía seca, este análisis se efectuó con tamices estándar (serie Tyler®), No. 80, 100, 140, 200, 270, 400. Se tamizó una muestra de 100 g, y las fracciones obtenidas se pesaron. La Difracción de Rayos X se realizó con un modelo de difractómetro INEL Equinox 2000 ubicado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, obtenida con una radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$ de longitud 1.50056 Å, un voltaje de 30 Kv,

una intensidad de 20 mA y una velocidad de barrido de 6 θ /min. (UAEH), México. La base de datos MATCH se utilizó para indexar los espectros. La cuantificación de los elementos contenidos en las muestras y para evaluar la capacidad de intercambio de metales durante las pruebas de absorción, se llevó a cabo mediante Espectrometría de Plasma Inductivamente Acoplada (ICP). Las muestras incluyeron La, Ce, Yb, Au, Pd, Nd, se llevó a cabo mediante ICP utilizando un equipo marca Perkin Elmer modelo 2100 (ubicado en UAEH). Para determinar si hubo intercambio catiónico. La Microscopia Electrónica de Barrido se efectuó en un equipo JEOL modelo JMS6300 con un detector de EDS de rayos X (espectrómetro de dispersión de energías de rayos-X), ubicado en la UAEH, el cual fue utilizado para observar la morfología y la composición semicuantitativa de la muestra antes y después de realizar el intercambio catiónico. La Fluorescencia de Rayos – X se efectuó en un espectrofotometro portátil XRF BRUKER, modelo S1 TITAN (Bruker, Kennewick, WA, USA). Para estos análisis se usó la calibración GeoChem incluida en el software del equipo (ubicado en la UNAM). Para el intercambio iónico, se realizaron varios experimentos en dos etapas, para la primera etapa fueron utilizados estándares con contenidos conocidos de tierras raras con una concentración madre de 1000 ppm y con un pH de 0.3, con el objetivo de comprobar si existe intercambio iónico de estos elementos en el mineral y en la segunda etapa se utilizó una solución lixiviada de un mineral tipo SEDEX rico en tierras raras variando el pH desde rangos de 0.3 a 11.

Procedimiento experimental

Para realizar el intercambio iónico con la fosforita se siguió una serie de etapas: Se pesaron 2gr de bentonita de sodio con un tamaño de grano fino, la cual se obtuvo mediante el tamizado con la malla No. 400. Después se agregaron 3 ml de solución madre a los 500 ml de agua destilada, para lograr contenidos de 6 ppm de cada uno de los elementos de La, Ce, Yb, Au, Pd, Nd. Mediante agitación magnética y con una velocidad de agitación a 500 rpm, el pH del experimento fue de 0.3 el cual se reguló agregando hidróxido de sodio. Después de eso se filtró, se secó y se llevó a analizar por medio de DRX, SEM EDS, ICP. Después de realizar el experimento preliminar y saber qué si se llevó a cabo el intercambio iónico, se decidió llevar a cabo los otros experimentos

reemplazando los estándares por los licores de lixiviación del mineral del yacimiento tipo SEDEX el cual contiene tierras raras y metales preciosos, con la siguiente composición química de 45.93 ppm Au, 81.79 ppm Ce, 51.89 ppm La, 56.97 ppm Nd, 1.92 ppm Pd, 33.35 ppm Yb, el cual fue obtenido en la zona de Molango, Hidalgo, México.

Resultados y Discusión

Caracterización

Para el desarrollo de esta investigación, se realizó la caracterización de la fosforita tanto natural como la fosforita después de realizar el intercambio catiónico, por lo cual se describe en primera instancia la caracterización de la fosforita natural.

En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos por ICP y FRX de los elementos contenidos en la fosforita, las cuales presentan contenidos promedio de 36 % de P_2O_5 , así mismo se observan contenidos mayoritarios de aluminio, calcio, y elementos minoritarios como los óxidos de sodio, potasio, titanio y hierro.

Tabla 1. Composición química promedio de la fosforita natural por ICP y FRX.

<i>Elemento</i>	<i>ICP Wt%</i>	<i>FRX Wt%</i>
<i>Na₂O</i>	<i>0</i>	<i>0.16</i>
<i>MgO</i>	<i>0</i>	<i>0.0</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>2.43</i>	<i>2.40</i>
<i>P₂O₅</i>	<i>36.03</i>	<i>36.08</i>
<i>K₂O</i>	<i>0.15</i>	<i>0.21</i>
<i>CaO</i>	<i>59.99</i>	<i>59.95</i>
<i>TiO₂</i>	<i>0.48</i>	<i>0.31</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>0.92</i>	<i>0.89</i>

Las especies minerales identificadas obtenidos por Difracción de Rayos X en la que se puede observar la presencia de fases minerales mayoritarias como calcio y fosforo.

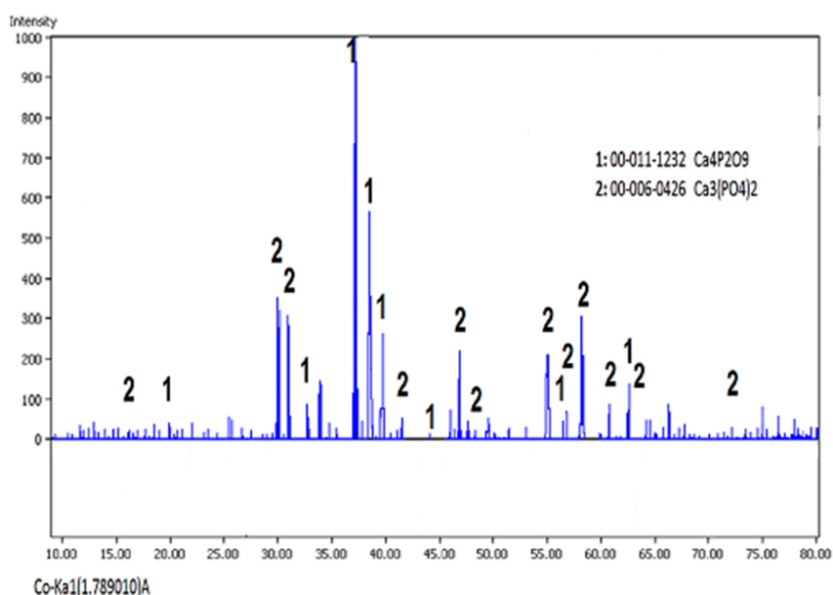


Figura 1. Difractograma de Rayos X del material de fosforita, cuyas especies minerales principales son: calcio y fosforo. Obtenida con una radiación de Cu K α_1 de longitud 1.50056 Å, un voltaje de 30 Kv, una intensidad de 20 mA y una velocidad de barrido de 22 θ /min.

En las figuras 2 y 3, se puede apreciar una imagen de partículas de fosforita a -400 mallas las cuales se analizaron por SEM – EDS X, en donde se puede observar la presencia de elementos mayoritarios de óxidos de fosforo, aluminio, calcio y minoritarios de sodio, titanio y hierro, como se aprecia en la figura 2a; así mismo se muestran las microfotografías de la partícula de la fosforita, figura 2b.

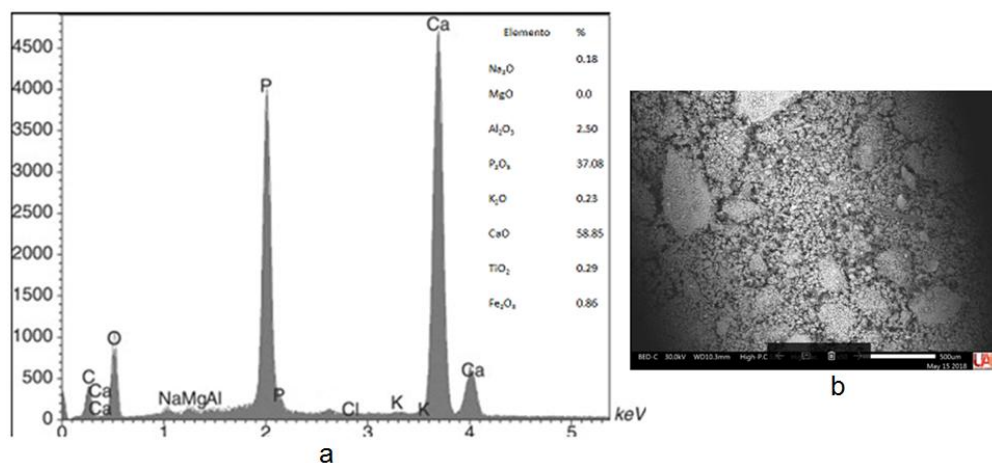


Figura 2. Partículas de fosforita a -400 mallas las cuales se analizaron por SEM – EDS X

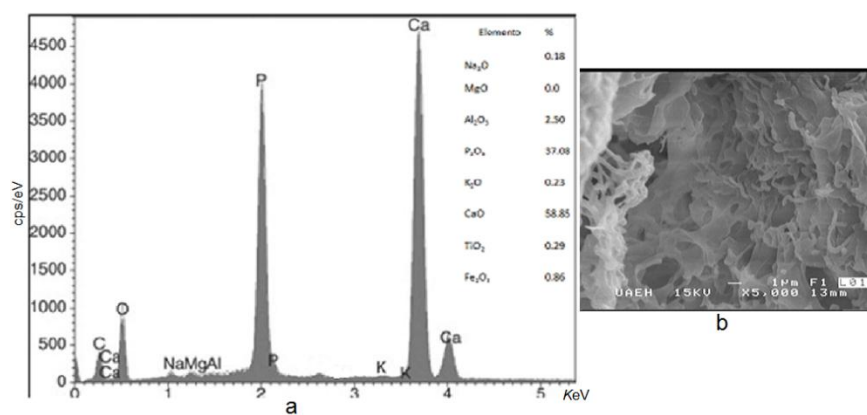


Figura 3. Microfotografías de la fosforita – 400 mallas a) resultado del microanálisis general SEM-EDS, b) Imagen general, 2200X, SEM.

Caracterización de fosforita natural después del intercambio catiónico.

Este estudio se dividió en dos etapas, la primera se realizó con estándares de una composición química definida de 6 ppm de cada uno de los siguientes elementos Au, Ce, La, Nd, Pd e Yb; usando 5g de fosforita, con el objetivo de poder determinar si había intercambio catiónico de las mismas hacia la fosforita y una vez determinado que efectivamente se efectuaba dicho proceso, se llevó a cabo la segunda etapa para realizar el intercambio a partir de licores de lixiviación de un mineral tipo SEDEX del estado de Hidalgo, México.

Los resultados se muestran en las tablas 3,4 y 5 en las cuales se hace un comparativo entre los licores de lixiviación originales y después del intercambio el cual fue analizado por ICP, así como el % de eficiencia del intercambio catiónico, observando que en todos los casos se tienen eficiencias superiores al 99 % de estos elementos, por lo cual se determinó que la fosforita es un buen absorbente natural para las tierras raras.

Tabla 2. Valores intercambio catiónico con fosforita natural.

Elemento	Contenido Original (ppm)	Contenido Final (ppm)	Eficiencia de intercambio (%)
Au	45.93	0	100
Ce	81.79	0.037	99.95
La	51.89	0.017	99.97
Nd	56.97	0.02	99.96
Pd	1.92	0	100
Yb	33.35	0.001	99.99
Ge	9	0	100
Gd	1.4	0.008	99.43
Tb	0.25	0	100
Sm	1.75	0	100
Er	0.9	0	100
Eu	0.35	0	100
Pt	0.005	0	100

Las especies minerales identificadas obtenidos por Difracción de Rayos X (figura 3), en la que se puede observar la presencia de fases minerales mayoritarias como cuarzo, anortoclasa, ortoclasa, albita, berlinita. silico aluminatos, así como la presencia de tierras raras como lantano y cerio.

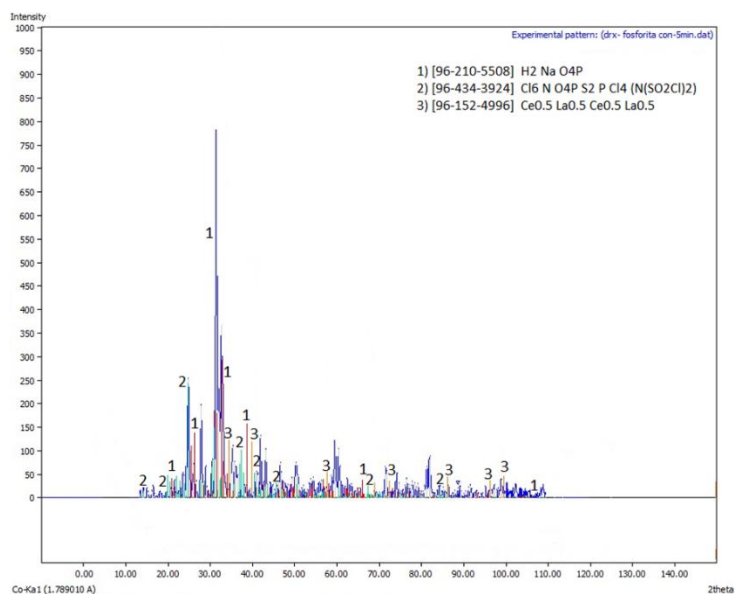


Figura 3. Difractograma de rayos X del material de fosforita después del intercambio catiónico, Obtenida con una radiación de Cu K α_1 de longitud 1.50056 Å, un voltaje de 30 Kv, una intensidad de 20 mA y una velocidad de barrido de 22 θ /min.

La figura 4, muestra la imagen de partículas de fosforita después de realizar el intercambio iónico con los licores de lixiviación de un mineral tipo SEDEX y donde se muestra la composición semicuantitativa y la distribución mediante mapping de rayos - X, de los elementos de tierras raras. Ello, comprueba que efectivamente los elementos antes mencionados, quedaron absorbidos en el mineral.

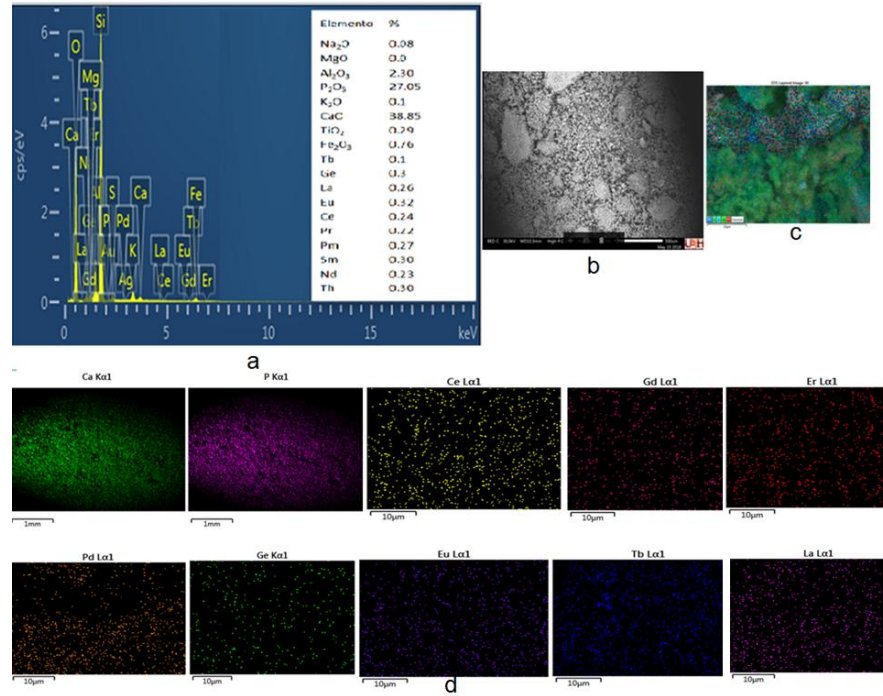


Figura 4. Microfotografías de la fosforita después del intercambio iónico a) resultado del microanálisis general SEM-EDS b) Imagen general, 2000X, SEM, c) imagen puntual donde fue tomado el microanálisis d) mapping de Distribución de elementos de tierras raras y metales preciosos en la fosforita.

En la segunda etapa, se realizó el intercambio a partir de licores de lixiviación de un mineral tipo SEDEX el cual contenía concentraciones de 45.93 ppm Au, 81.79 ppm Ce, 51.89 ppm La, 56.97 ppm Nd, 1.92 ppm Pd y 33.35 ppm Yb; para tal experimentación se evaluó el efecto del pH en valores de 0.36, 3 y 11, bajo las condiciones descritas en el capítulo anterior. Los resultados se muestran en las tablas 4, 5 y 6, en las cuales se hace un comparativo entre los licores de lixiviación originales y después del intercambio el cual fue analizado por ICP, así como el % de eficiencia del intercambio catiónico, a de los diferentes pH utilizados.

Valores intercambiados durante experimento a pH de 0.36			
pH de 0.36			
Elemento	Contenido original (%)	Contenido final (%0	Eficiencia de la CIC (%)
Au	45.93	0.072	99.84
Ce	81.79	0.000	100.00
La	51.89	0.000	100.00
Nd	56.97	0.020	99.96
Pd	1.920	0.108	94.37
Yb	33.35	0.009	99.97

Valores intercambiados durante experimento a pH de 3.0			
pH de 3.0			
Elemento	Contenido original (%)	Contenido final (%0	Eficiencia de la CIC (%)
Au	45.93	0.118	99.74
Ce	81.79	0.000	100.00
La	51.89	0.000	100.00
Nd	56.97	0.078	99.86
Pd	1.920	0.000	100.00
Yb	33.35	0.011	99.96

Valores intercambiados durante experimento a pH de 11.0			
pH de 11.0			
Elemento	Contenido original (%)	Contenido final (%0	Eficiencia de la CIC (%)
Au	45.93	0.069	99.84
Ce	81.79	0.000	100.00
La	51.89	0.000	100.00
Nd	56.97	0.052	99.90
Pd	1.920	0.076	96.04
Yb	33.35	0.012	99.96

Tabla 3,4 y 5. Resultados de valores intercambiados dependiendo del PH

La figura 5, muestra la imagen de una partícula de fosforita después de realizar el intercambio iónico con los licores de lixiviación de un mineral tipo SEDEX y donde se muestra la composición semicuantitativa y su distribución mediante mapping de rayos - X, de los elementos mostrados en la tabla 4 a pH de 0.36. Ello, comprueba que efectivamente los elementos, quedaron adsorbidos en el mineral de bentonita.

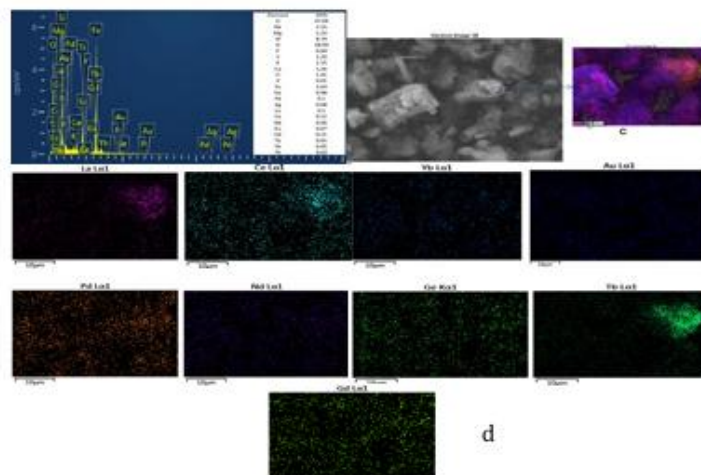


Figura 5. Microfotografías de la fosforita después del intercambio iónico a) resultado del microanálisis general SEM-EDS b) Imagen general, 2000X, SEM, c) imagen puntual donde fue tomado el microanálisis d) mapping de Distribución de elementos de tierras raras y metales preciosos en la fosforita.

En la figura 6 se puede observar la coloración de la fosforita después del intercambio iónico que va desde un color crema a pH de 0.36, pasando por un color amarillento para un pH de 3 y de un color blanco en forma de gel para un pH de 11. Con el pH de 11, se muestra la fosforita de un color blanco y en forma de gel, esto es debido a que el pH fue alto, para la fosforita su máxima eficacia es entre 9 y 10 para el caso de productos médicos, estos tipos de geles se utilizan para la elaboración de pomadas y cremas (Sweetman, 2006), pero para el caso del intercambio iónico este pH fue favorable para la absorción de tierras raras.

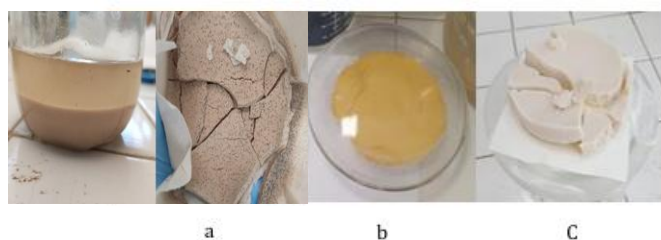


Figura 6. fosforita después de realizar el intercambio iónico a) pH de 0.36, b) pH de 3, c) pH de 11

En la tabla 6 se presenta un resumen de la eficiencia del intercambio iónico con la fosforita a partir de la solución sintética y de una solución obtenida de un mineral tipo SEDEX con la variación del pH, observando que en cada uno de los experimentos se

obtuvieron resultados con eficiencia mayor a 94 %. Esto quiere decir que ya sea con pH ácido o pH básico, el intercambio iónico se lleva a cabo. Para los elementos de Ce y La tenemos una eficiencia del 100 % para todos los experimentos y para el Pd tenemos eficiencia del 100 a pH de 3.

Experimento	Eficiencia de cada experimento					
	Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)					
	(% en Peso)					
	Au	Ce	La	Nd	Pd	Yb
Preliminar	97.91	100	100	99.68	97.36	99.88
pH 0.36	99.84	100	100	99.96	94.37	99.97
pH 3.0	99.74	100	100	99.86	100	99.96
pH 11.0	99.84	100	100	99.90	96.04	99.96

Tabla 6. Eficiencia de cada experimento de acuerdo a elemento y PH

Caracterización química y mineralógica de la fosforita natural

La caracterización química por ICP y FRX mostró que la fosforita estudiada presenta contenidos promedios cercanos al 36 % de P_2O_5 y aproximadamente 60 % de CaO, confirmando que el mineral dominante corresponde a una fase fosfatada cálcica, consistente con apatita. Estos resultados coinciden con lo reportado por la Food and Agriculture Organization (2019), donde se establece que las fosforitas sedimentarias comerciales presentan contenidos típicos de P_2O_5 entre 28 % y 38 %.

La predominancia de calcio y fósforo confirma la presencia estructural de grupos fosfato capaces de interactuar con cationes multivalentes. Fu y Wang (2011) señalaron que materiales fosfatados presentan alta afinidad por metales trivalentes debido a la carga negativa parcial de los grupos PO_4^{3-} , lo que favorece mecanismos de adsorción y complejación superficial.

La Difracción de Rayos X confirmó la presencia de fases minerales dominantes asociadas a calcio y fósforo, lo que valida la integridad estructural del material previo a los ensayos de intercambio. La ausencia de fases secundarias significativas sugiere que el comportamiento adsorbente observado se atribuye principalmente a la apatita.

Análisis morfológico por SEM-EDS

Las microfotografías obtenidas por SEM evidencian partículas con morfología irregular y superficie heterogénea, características que incrementan el área superficial efectiva disponible para interacción con especies metálicas.

El análisis EDS confirmó la presencia mayoritaria de Ca, P y O, así como elementos minoritarios como Al, Fe y Ti. Estos últimos podrían contribuir a la generación de sitios activos adicionales, especialmente en condiciones de variación de pH.

Bickmore et al. (2003) y Churakov (2006) demostraron que los bordes y defectos estructurales en minerales presentan mayor reactividad química que los planos cristalinos ideales, lo cual podría explicar la alta eficiencia de intercambio observada en el presente estudio.

Intercambio catiónico con soluciones sintéticas

En la primera etapa experimental, el uso de soluciones patrón permitió evaluar el comportamiento del sistema bajo condiciones controladas. Los resultados mostraron eficiencias superiores al 99 % para Ce y La, y valores igualmente elevados para Nd, Yb, Au y Pd.

Este comportamiento puede explicarse por la alta densidad de carga de los iones trivalentes, que presentan mayor afinidad por sitios negativos en comparación con cationes monovalentes o divalentes (Hernández, 2015).

La elevada eficiencia obtenida confirma que el mecanismo predominante corresponde a intercambio catiónico y/o complejación superficial, más que a simple precipitación química, dado que el sistema fue controlado en condiciones de pH específicas.

Intercambio catiónico con licores de lixiviación de mineral tipo SEDEX

En la segunda etapa experimental se utilizaron soluciones reales provenientes de la lixiviación de un mineral tipo SEDEX del estado de Hidalgo. Las concentraciones iniciales de REE y metales preciosos fueron significativamente mayores que en las soluciones sintéticas.

Los resultados indicaron eficiencias de intercambio superiores al 94 % en todos los casos, alcanzando valores cercanos al 100 % para Ce y La. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Alshameri et al. (2019), quienes observaron altas eficiencias de adsorción de lantánidos en minerales naturales bajo condiciones controladas de pH.

La consistencia entre ambas etapas experimentales demuestra que la fosforita mantiene su eficiencia tanto en sistemas simplificados como en matrices complejas reales.

Influencia del pH en la eficiencia de intercambio

El análisis del efecto del pH reveló que el intercambio catiónico ocurre tanto en condiciones fuertemente ácidas como en medios ligeramente alcalinos, con eficiencias superiores al 94 % en todos los rangos evaluados.

A pH bajo, la competencia con protones puede disminuir la disponibilidad de sitios activos; sin embargo, la alta afinidad de los lantánidos trivalentes compensa parcialmente este efecto. Conforme el pH aumenta, la desprotonación superficial incrementa la carga negativa del mineral, favoreciendo la adsorción.

Alshameri et al. (2019) reportaron comportamientos similares en minerales arcillosos, donde la adsorción de REE aumenta conforme el pH se aproxima a valores neutros.

El comportamiento observado en este estudio sugiere que la fosforita posee estabilidad estructural suficiente para mantener su capacidad de intercambio en un amplio rango de pH.

Evidencia estructural post-intercambio

La caracterización posterior al intercambio mostró la presencia de lantano y cerio en el análisis SEM-EDS, lo cual confirma la retención de estos elementos en la superficie del mineral.

La Difracción de Rayos X no mostró cambios estructurales drásticos, lo que indica que el mecanismo dominante corresponde a procesos superficiales y no a transformaciones cristalinas profundas.

Esto es consistente con lo descrito por Moldoveanu y Papangelakis (2012), quienes indicaron que la recuperación de REE en minerales naturales ocurre predominantemente por procesos de adsorción superficial y no por alteración estructural masiva.

Comparación con literatura y relevancia técnica

Los porcentajes de eficiencia obtenidos en el presente estudio superan el 94 %, lo cual es comparable e incluso superior a algunos sistemas reportados en literatura para arcillas modificadas (Alshameri et al., 2019).

La ventaja del sistema propuesto radica en:

- Uso de un mineral natural sin modificación química.
- Bajo costo potencial.
- Alta eficiencia en amplio rango de pH.
- Aplicabilidad a soluciones reales.

Estos resultados respaldan la hipótesis planteada en el anteproyecto “Estudio preliminar para la recuperación de tierras raras mediante intercambio catiónico usando mineral de fosforita” y demuestran que la fosforita puede actuar como intercambiador iónico natural eficiente para la recuperación de tierras raras.

Implicaciones industriales y ambientales

El desarrollo de métodos alternativos para la recuperación de REE es prioritario en el contexto de creciente demanda global. Según el U.S. Geological Survey (2023), la diversificación de fuentes de tierras raras es estratégica para reducir dependencia de mercados concentrados.

La utilización de fosforita como adsorbente natural podría representar una alternativa sustentable y económicamente viable para el tratamiento de soluciones lixiviadas provenientes de depósitos sedimentarios mexicanos.

Conclusiones

El análisis granulométrico de la bentonita estudiada presento un tamaño de partícula mayoritario en la malla -400 (- 32 micras), comprobando que, a tamaños de partícula más pequeños, mejor es su capacidad de absorción y de intercambio iónico, por otra parte, se obtuvo la adsorción del 100% de Ce y La tanto en soluciones sintéticas como en soluciones procedentes de lixiviación de un mineral, en rangos de pH de 0.36 a 11. Así mismo, se determinó que la mejor adsorción de Pd se obtuvo a un valor de pH de 3 y se confirmó que la bentonita es un eficiente intercambiador de tierras raras y del oro ya que los valores de CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico) estuvieron arriba del 94% para todos los casos.

Referencias Bibliográficas

- Alshameri, A., He, H., Xin, C., Zhu, J., Xinghu, W., Zhu, R., & Wang, H., 2019. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy* 185, 149 – 161.
- Bickmore, B.R., Rosso, K.M., Nagy, K.L., Cygan, R.T., Tadanier, C.J. 2003. Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicate: Implications for acid-base reactivity. *Clays and Clay Minerals* 51 (4), 359 – 371.
- Cerecedo, E., Rodríguez, V., Hernández, J., Mendoza, D., Reyes, M.I., Moreno, E. and Salinas, E. 2018. Mineralization of rare earths, platinum and gold in a sedimentary deposit, found using an indirect method of exploration. *Aspects in Mining & Mineral Science* 1 (2), 1 – 9.
- Chi, R. 1989. Extraction of Rare Earths from a Low-Grade, Kaolinitic Ore by Percolation Leaching. *Rare Earths. Extraction, Preparation and Applications. The Minerals, Metals and Materials Society* (1988), pp. 227–234.
- Churakov, S.V. 2006. Ab initio study of sorption on pyrophyllite: Structure and acidity of the edge sites. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 9, 4135–4146.
- Churakov, S.V. 2007. Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite: A first principle study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (5), 1130–1144.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- Hernández, J. G. 2015. Condiciones para el empleo de bentonita en un fluido de perforación base agua de mar en función del comportamiento hidráulico. (Tesis de licenciatura publicada) Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hernández, J., Salinas, E., Cerecedo, E., Reyes, M.I., Arenas, A., Román, A.D., & Rodríguez, V. 2017. Diatoms and Their Capability for Heavy Metal Removal by Cationic Exchange. *Metals*, 7(5), 169, 1 – 10.
- Moldoveanu, G.A., Papangelakis, V.G., 2012. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy* 117-118, 71–78.
- O'Connell, D. Birkinshaw, C. O'Dwyer, T., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* 99, 6709 – 6724.
- Roldán, E., Hernández, J., Cerecedo, E., Reyes, M.I., Salinas, E. 2018. Use of the System S2O3(2-)-O2 for the Leaching of Precious Metals Contained in a Mineral from Molango in the State of Hidalgo, Mexico. *European Scientific Journal* ESJ 14 (3), 48 - 54.

Stackhouse, S., Coveney, P.V., Sandre, E. 2001. Plane-wave density functional theoretic study of polymernanocomposites by self formation of clay catalyzed in situ intercalative polymerization. *Journal of the American Chemical Society* 123, 47, 11764 – 11774.

Suter, J.L., Kabalan, L., Khader, M., Coveney, P.V. 2015. Ab initio molecular dynamics study of the interlayer and micropore structure of aqueous montmorillonite clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 169, 17–29.

Sweetman, S.C. 2006. Martindale: guía completa de consulta farmacoterapéutica. Pharma.

Toja, R. J., 2016. Propiedades de una bentonita industrial nacional y su caracterización estructural basada en absorción y difracción de rayos X (XANES y DRX). (Tesis de doctoral publicada) Universidad Nacional de la Plata; Argentina.

Alshameri, A., He, H., Xin, C., Zhu, J., Xinghu, W., Zhu, R., & Wang, H. (2019). Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents. *Hydrometallurgy*, 185, 149–161.

Bickmore, B. R., Rosso, K. M., Nagy, K. L., Cygan, R. T., & Tadanier, C. J. (2003). Ab initio determination of edge surface structures. *Clays and Clay Minerals*, 51(4), 359–371.

Cerecedo, E., Rodríguez, V., Hernández, J., Mendoza, D., Reyes, M. I., Moreno, E., & Salinas, E. (2018). Mineralization of rare earths in a sedimentary deposit. *Aspects in Mining & Mineral Science*, 1(2), 1–9.

Chi, R. (1989). Extraction of rare earths from a low-grade kaolinitic ore. In *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*.

Food and Agriculture Organization. (2019). *World fertilizer trends and outlook*. FAO.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 92, 407–418.

Hernández, J. G. (2015). *Condiciones para el empleo de bentonita*. UNAM.

Moldoveanu, G. A., & Papangelakis, V. G. (2012). Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals. *Hydrometallurgy*, 117–118, 71–78.

Roldán, E., Hernández, J., Cerecedo, E., Reyes, M. I., & Salinas, E. (2018). Use of the system $S_2O_3^{2-}-O_2$ for leaching. *European Scientific Journal*, 14(3), 48–54.

U.S. Geological Survey. (2023). *Mineral commodity summaries*. U.S. Department of the Interior.