



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 los Materiales

**“Recuperación de minerales estratégicos con minerales no
metálicos”**

T E S I S

Para obtener el título de:

Licenciada en ingeniería en Ciencia de los Materiales

P R E S E N T A

Jessica Yamile Trejo Angeles

Director de Tesis

Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

Codirector de tesis

Dr. Juan Hernández Ávila

Mineral de la Reforma, abril 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/650/2026

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 a la egresada de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Jessica Yamile Trejo Ángeles**, quien presenta el trabajo de titulación **"Recuperación de minerales estratégicos con minerales no metálicos"**, 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. Juan Hernández Ávila

Secretario: Dr. Javier Flores Badillo

Vocal: Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

Suplente: Dra. Montserrat Cruz Hernández

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director de 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



Resumen

A lo largo de la historia de la minería en México, esta se ha centrado en la investigación para la recuperación de minerales no metálicos, metales industriales y metales preciosos, dejando atrás la búsqueda de yacimientos de elementos tales como las tierras raras o REE por las siglas en ingles.

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 poca información de los procesos de recuperación de dichos elementos, siendo un campo de investigación muy prometedor en la actualidad y en los años venideros.

Recientemente, en el estado de Hidalgo se han llevado a cabo exploraciones para encontrar tierras raras, logrando resultados positivos, y se determinó que los yacimientos SEDEX, presentan adecuadas concentraciones de (REE), por lo que estos tipos de yacimientos a futuro podrían ser utilizados, para la obtención de los elementos antes descritos.

Por otro lado, se determinó que la pumicita es un buen intercambiador iónico para la recuperación de los elementos de REE, la cual presenta como fases minerales mayoritarias: cuarzo, anortoclasa, ortoclasa, albita, berlinita.

Así mismo, después del proceso se observó un alto intercambio catiónico, logrando una eficiencia adecuada, prácticamente para todos los elementos analizados, la cual fue superior al 99.9 %, excepto para el Eu que fue del 99.14%.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO 1	4
OBJETIVOS	5
<i>Objetivo General</i>	5
<i>Objetivos específicos</i>	5
HIPÓTESIS	5
JUSTIFICACIÓN	6
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	6
ANTECEDENTES	7
<i>Geoquímica</i>	7
<i>Tierras raras</i>	7
<i>Usos de las Tierras Raras</i>	10
<i>Los principales yacimientos de REE</i>	11
<i>Procesos de Metalurgia Extractiva</i>	12
<i>Principal mineral de REE en Hidalgo</i>	13
<i>El intercambio de minerales</i>	13
<i>Aplicaciones</i>	21
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
MUESTREO	22
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	23
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	24
ESPECTROSCOPIA POR INDUCCIÓN DE PLASMA ACOPLADA (ICP)	25
<i>Datos del equipo y condiciones de trabajo</i>	26
FASE EXPERIMENTAL DE LIXIVIACIÓN	26
FASE EXPERIMENTAL DEL INTERCAMBIO IÓNICO	28
CAPÍTULO 4 RESULTADO Y DISCUSIÓN	30
CARACTERIZACIÓN DEL ABSORBENTE ANTES DE REALIZAR EL INTERCAMBIO CATIÓNICO	30
<i>Caracterización por difracción de rayos X (DRX)</i>	31
<i>Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i>	31
CARACTERIZACIÓN POR ICP DE LICORES DE LIXIVIACIÓN CON TIERRAS RARAS	32
RESULTADO DEL INTERCAMBIO CATIÓNICO CON PUMICITA	33
CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	38
CAPÍTULO 7 REFERENCIAS	39

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

China, es el mayor productor y exportador de elementos de tierras raras, (denominadas por su acrónimo en inglés, Rare Earth Elements (REE) en el mundo, ocupando 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).

Un aumento en la demanda y el 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 contengan REE (Martínez, 2014; René , 2017).

En Hidalgo, el Servicio Geológico Mexicano tiene como proyecto encontrar yacimientos que contengan REE. Por otro lado, un caso particular para prospeccionar tierras raras, es la que realizaron en Hidalgo (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 estas, y cuya concentración es mayor al promedio en la corteza terrestre.

En este trabajo, se realizó la caracterización del mineral tipo Sedimentario Exhalativo (SEDEX) con contenidos de REE, con el fin de resolver el problema de generar un procedimiento de extracción adecuado a las características del mineral encontrado. Así mismo, se abordará el estudio de la separación y extracción de las REE, utilizando los métodos de lixiviación y de intercambio iónico, respectivamente. Esta experimentación se realizó a diferentes condiciones de pH y a una temperatura de 25 °C con el propósito de realizar un estudio preliminar para la recuperación de las REE a partir de un mineral tipo SEDEX del estado de Hidalgo.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar las condiciones óptimas de lixiviación de tierras raras en un mineral sedimentario exhalativo en el estado de Hidalgo (México), para evaluar al mineral de pumicita, como intercambiador iónico y validar su efectividad.

Objetivos específicos

- Revisión bibliográfica exhaustiva de las fuentes disponibles de metalurgia extractiva de tierras raras, e 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, e ICP.
- Realizar la lixiviación del mineral en H_2SO_4 .
- Realizar el intercambio iónico con pumicita.
- Caracterizar los líquidos por ICP y los sólidos por DRX y MEB-EDS.
- Evaluación de los efectos de pH y temperatura, durante la fase de intercambio iónico con pumicita.

Hipótesis

- Se espera que al realizar la lixiviación de un material natural (yacimiento SEDEX) con contenidos de tierras raras, se puedan recuperar estos elementos en los licores de lixiviación, que servirán para hacer ensayos de intercambio catiónico utilizando pumicita.

- Se espera que, en el líquido resultante de la reacción con el mineral puzolánico, presente una reducción estadísticamente significativa en la concentración de tierras raras, indicando la remoción exitosa mediante intercambio catiónico, de igual manera se buscan las mejores condiciones para la recuperación de estos elementos (REE).

Justificación

- Las tierras raras son elementos importantes desde el punto de vista estratégico para aplicaciones tecnológicas, además, de que económicamente va en aumento su demanda y precio.
- Los trabajos desarrollados para extraer tierras raras en muchos países que carecen de depósitos de estas provienen principalmente de material de reciclaje. Cuando se tratan minerales naturales, solo se limitan a algunos trabajos en el sur de China. Por ello, son importantes los trabajos relacionados a la metalurgia extractiva de yacimientos minerales de tierras raras, tal es el caso aquí presentado.
- No hay datos en México de metalurgia extractiva de yacimientos minerales con contenidos de tierras raras en producción; pero se han prospectado minerales con REE en el estado de Hidalgo, de esta forma es necesario desarrollar un procedimiento de metalurgia extractiva adecuado para extraer estos elementos en base a las características del mineral encontrado.
- De este modo, en este trabajo se aborda el estudio de extracción de tierras raras, utilizando la lixiviación e intercambio iónico, respectivamente, con el propósito de encontrar las mejores condiciones en que se obtiene una adecuada recuperación.

Capítulo 2 Antecedentes y Marco teórico

Antecedentes

Geoquímica

México ha tenido un enfoque tradicional en la minería y la extracción de metales preciosos como la plata y el oro, así como en la obtención de metales base, desde el siglo XVI. Sin embargo, en cuanto a minerales estratégicos como las tierras raras, el país ha quedado rezagado. Esto se debe en parte, a la falta de conocimiento sobre su génesis, mineralogía y ubicación, así como a la falta de técnicas metalúrgicas adecuadas para su extracción. Las tierras raras pueden estar presentes en rocas sedimentarias y, debido a su bajo contenido, se consideraron poco relevantes en el pasado. Esta falta de información, junto con la escasa atención hacia su presencia en México, ha impedido priorizar su prospección, a pesar de que comúnmente se les denomina, erróneamente como elementos traza (Roldán et al., 2018; Cerecedo et al., 2018), según lo citado por Cerecedo Sáenz et al. (2019).

Tierras raras

El término "tierras raras" hace referencia a los elementos de la tabla periódica conocidos como "lantánidos". Estos se agrupan en dos categorías según su número atómico: el "grupo cerio" (o REE ligero), que incluye a La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu y Gd, y el "grupo ltrio" (o REE pesado), que comprende a Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu (tabla 1), además de Sc. Según Voncken (2016). Esta clasificación se basa en la configuración electrónica de cada elemento. Dentro de estas categorías, se diferencian los HREE (elementos de tierras raras pesados) y los LREE (elementos de tierras raras ligeros) según la disposición de sus electrones: los HREE tienen "electrones emparejados" que giran en sentido horario, mientras que los de los LREE giran en sentido antihorario. Además, los HREE son significativamente 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	
3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
	4	4	(4)					4	(4)					

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

Los lantánidos experimentan un fenómeno denominado contracción de lantánidos, que se caracteriza por una disminución progresiva de los radios atómicos a medida que aumenta el número atómico en este grupo. Este comportamiento, ocurre debido a que los electrones de valencia no logran ofrecer una protección completa frente a la carga nuclear, lo que conduce a un aumento en la carga nuclear efectiva a medida que nos desplazamos de izquierda a derecha en la tabla periódica. En los lantánidos, la contracción de los radios atómico e iónico es más pronunciada (Tabla 2), en comparación con otras series de elementos de la tabla periódica, debido al blindaje imperfecto de los orbitales f de valencia. Dado que los orbitales 4f tienen un tamaño relativamente pequeño, el tamaño de los iones lantánidos está determinado principalmente por los orbitales 5s y 5p.

La energía con la que un electrón se une al núcleo está relacionada con su masa, lo que implica que los electrones en los lantánidos están más fuertemente ligados. Como consecuencia, el tamaño iónico disminuye más de lo que se podría predecir, solo por el incremento en la carga nuclear y la penetración del orbital 4 (Platt, 2012). Debido a la restricción en el tamaño de los orbitales 4f, estos no pueden solaparse de manera significativa con los orbitales de otros elementos cercanos. Como consecuencia, los enlaces covalentes en los lantánidos y sus estados de oxidación comunes son prácticamente inexistentes. En términos generales, esto implica que los lantánidos se mantienen unidos mayormente por medio de interacciones iónicas o electrostáticas (Platt, 2012).

Tabla 2. Radios iónicos de los lantanos.

Element atomic number	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Tb 70	Lu 71
2+ ions						1.22	1.17						1.03	1.02	
3+ ions	1.032	1.01	0.99	0.983	0.97	0.958	0.947	0.938	0.923	0.912	0.901	0.890	0.880	0.868	0.861
4+ ions		0.87	0.85												

De acuerdo con van der Watt y Waanders (2012), los elementos ligeros de tierras raras (LREE) se encuentran principalmente asociados con la monacita, mientras que los elementos pesados de tierras raras (HREE) están en su mayoría relacionados con la xenotima.

El término "tierras raras" resulta inapropiado, ya que estos elementos son más abundantes en la corteza terrestre que metales como la plata, el oro o los del grupo del platino, y se encuentran en más de 200 minerales distintos (Cotton, 2006 y Moldoveanu, 2012). En su estado natural, no se hallan en forma metálica, sino que están dispersos y mezclados en diversos minerales, lo que complica su separación debido a que tienen propiedades fisicoquímicas similares. Las tierras raras se encuentran en numerosos minerales, siendo los carbonatos, fosfatos y arcillas adsorbentes de iones, las fuentes principales. Aunque las fuentes de carbonatos y fosfatos son ricas en contenido, su recuperación implica costos elevados debido a las dificultades inherentes a la minería, a su separación y a la necesidad de condiciones agresivas para solubilizar las tierras raras (Georgiana A. Moldoveanu, 2012).

En cuanto a la geoquímica de los lantánidos, estos tienen un carácter litófilo, lo que significa que se encuentran principalmente en forma de sales oxigenadas, como fluorocarbonatos y fosfatos, y suelen asociarse con silicatos. Debido a su baja abundancia en la naturaleza (menos del 0.1 %), se consideran elementos traza. Los minerales más comunes en los que se encuentran los lantánidos incluyen alanita, esfena, apatita, granate y zircón. Esta dispersión resulta en una concentración relativamente baja de los lantánidos en la corteza terrestre, a diferencia de

elementos como el zinc, plomo, cobre y plata, que, aunque en conjunto son más escasos (138 ppm), forman depósitos con concentraciones mucho mayores que los lantánidos (184 ppm).

El hecho de que los elementos del subgrupo del Itrio tiendan a cristalizar antes que los del subgrupo del Cerio, junto con su menor abundancia, hace que los minerales del subgrupo del Itrio sean más difíciles de encontrar. De hecho, el único mineral comercialmente relevante del subgrupo del Itrio es la xenotima, la cual se encuentra en cantidades generalmente pequeñas junto con la monacita, a pesar de que el Itrio es el segundo lantánido más abundante (Gómez, 1990). Aunque los lantánidos fueron identificados desde 1794, su explotación a gran escala no comenzó sino hasta 1895, en las playas de Brasil. Sin embargo, en 1910, la producción se trasladó a las playas de la India, donde la monacita contiene entre un 8 y un 10 % de Torio, en comparación con la brasileña, que tiene entre un 4 y un 6 %. A partir de este momento, comenzó la era industrial de los lantánidos.

El descubrimiento de la energía atómica tuvo un impacto significativo en la industria de los lantánidos, ya que muchos países implementaron restricciones a la exportación de minerales como la monacita debido a su contenido de Torio. En 1967, las playas del occidente de Australia se convirtieron en el principal productor de monacita, y desde 1980, China emergió como un productor clave tanto de bastnaesita como de monacita (Kadey, 1975).

Usos de las Tierras Raras

Anteriormente, la producción de lantánidos en el mundo estaba siendo atraída principalmente por tres grandes ramas de la industria:

- a) Refinación del petróleo
- b) Siderurgia
- c) Cerámica y vidrio

Cada una de las cuales consumía el mismo porcentaje que las otras dos, sin embargo, a partir de 1980 se comenzó a tener grandes avances en el área de los

artículos magnéticos y eléctricos, rama que comenzó a crecer con notoriedad, entre los que destacaban los imanes permanentes de Sm-Co y Nd-Fe-B, estos últimos de peso y tamaño reducidos. Otros campos que se abrieron son el ámbito óptico, la agricultura y los aparatos electrónicos.

Los principales yacimientos de REE

Existen diversos tipos de yacimientos a nivel global, pero en el contexto de esta investigación, el enfoque se centra en los depósitos de tipo SEDEX. No fue hasta mediados de la década de 1990 cuando se identificaron alrededor de 60 depósitos de sulfuros masivos volcánicos (VMS) en el occidente de México, junto con otros yacimientos exhalativos sedimentarios (SEDEX), localizados en rocas del Jurásico inferior, particularmente en los afloramientos siliciclásticos de la Formación Huayacocotla (Cerecedo Sáenz et al., 2018). En México, las características de los depósitos de sulfuros masivos volcánicos (VMS) y exhalativos sedimentarios (SEDEX) aún son poco conocidas. El modelo de yacimiento SEDEX, propuesto por Carne y Cathro en 1982, describe estos depósitos como sulfuros masivos situados en pizarras carbonosas (SHMS). La mayoría de estos yacimientos se desarrollan en rifts intercontinentales (Cerecedo y Salinas, 2023) o en márgenes continentales pasivos (Large, 1981; Werner, 1989, 1990; Lê Văn Hường, 2014).

En cuanto a los yacimientos sedimentarios exhalativos (SEDEX) ricos en carbón, estos se clasifican dentro de los depósitos de metales base, que presentan acumulaciones estratiformes de metales como Cu, Pb y Zn, con otros elementos en menor cantidad, tales como Ba, Ag, Au, Fe y Mn. Estos metales suelen encontrarse principalmente como sulfuros, aunque también pueden presentarse en forma de sulfatos y óxidos. Su concentración varía considerablemente, alcanzando cientos de millones de toneladas (Fiallos, 2020; Roldán et al., 2018; Cerecedo et al., 2018; Jowett, 1986; Rivera, 2017; Hernández-Ávila et al., 2013).

El mineral objeto de este estudio proviene de un yacimiento SEDEX situado en la región de Molango, Hidalgo, México. Este yacimiento es de tipo sedimentario estratiforme, y su litología se considera homogénea, lo que sugiere que sus

composiciones son consistentes (Hernández-Ávila et al., 2013). El potencial de los yacimientos SEDEX está vinculado a las fosforitas presentes en México, particularmente en Tamaulipas. En esta área, se ha documentado la existencia de intrusivos de edad terciaria formados por nefelino-foidolitas y tierras raras, localizados en las rocas precámbricas del basamento Grenvilliano de Huiznopala Gneis. Cabe señalar que la mayor concentración de elementos de tierras raras (REE) se encuentra en Asia, donde estos elementos son de origen ígneo y presentan altos grados de concentración, constituyendo aproximadamente el 80 % de los LREE. No obstante, estos depósitos suelen tener un contenido relativamente bajo de HREE, ya que contienen una mayor cantidad de LREE, lo que hace que los procesos mineros y extractivos sean menos costosos.

Procesos de Metalurgia Extractiva

En la actualidad, se han desarrollado nuevos procesos de extracción que han demostrado ser eficaces para obtener metales preciosos a partir de yacimientos de bajo valor, tratando estos depósitos en grandes volúmenes. Además, existen diversas metodologías para la recuperación de tierras raras y metales preciosos, que incluyen tanto técnicas tradicionales como innovadoras. Entre las técnicas tradicionales se encuentran la filtración por membrana, la electrodiálisis, la ósmosis inversa, la nanofiltración, la ultrafiltración, el intercambio iónico y la precipitación química, entre otras (Hernández-Ávila et al., 2021). No obstante, debido a su alto costo, ha surgido la necesidad de desarrollar métodos más económicos, ecológicos y fáciles de implementar.

En México, actualmente se está llevando a cabo una extensa investigación sobre la extracción de elementos de tierras raras (REE), con un creciente interés en la adsorción, especiación y distribución de estos elementos en arcillas. Este enfoque ha ganado relevancia debido a que es más amigable con el medio ambiente, económicamente viable y presenta un proceso de lixiviación más sencillo. Las arcillas con capacidad de adsorber iones han sido objeto de numerosas investigaciones como una fuente alternativa. Un ejemplo representativo de este proceso se encuentra en el sur de China, donde las arcillas adsorbentes de iones

constituyen alrededor del 35 % de la producción total de REE en el país (Aref Alshameri et al., 2019).

Los estudios realizados en diversos rangos de pH han demostrado que la mayoría de los lantánidos adsorbidos en las superficies de las arcillas se encuentran en forma de "tierras raras de arcilla" o como especies hidrolizadas (Aref Alshameri et al., 2019). Asimismo, diversas investigaciones han señalado que las arcillas adsorbentes de iones son un método altamente eficiente para la recuperación de REE.

Principal mineral de REE en Hidalgo

Los elementos encontrados en el mineral de tipo SEDEX estudiado incluyen Fe, O, Si, Dy, Gd, Ta, Ti, Eu, Pr, Sm, Tb, Th, Ho, Pd y Yb. Este depósito presenta una mayor concentración de tierras raras ligeras (LREE) en comparación con Clarke, ya que los valores (en ppm) de tierras raras pesadas (HREE) son bajos, específicamente Y=32,3 y Ga=21. Por lo tanto, se puede inferir que la presencia de minerales asociados a las REE sugiere un posible origen de un gneis proteolítico (Cerecedo-Sáenz et al., 2018).

El intercambio de minerales

Los minerales silicatos, son uno de los grupos más abundantes y variados de minerales en la corteza terrestre. Comprenden aproximadamente el 90% de las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Los silicatos son compuestos que contienen silicio (Si) y oxígeno (O) en su estructura, con la fórmula general SiO_4 . La unidad fundamental de los silicatos es el tetraedro de silicato, en el que un átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno en los vértices. Existen varios tipos de estructuras de silicatos, incluyendo los tectosilicatos, filosilicatos, nesosilicatos, sorosilicatos e inosilicatos.

El intercambio catiónico, es un proceso crucial que ocurre en los minerales silicatos, especialmente en los filisilicatos. Este proceso implica la sustitución de cationes en la superficie de los minerales por cationes en soluciones. Cuando el mineral se encuentra en un ambiente acuoso, los cationes como Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+} pueden ser intercambiados por otros cationes en solución. Esto está influenciado por el tamaño iónico y la carga de los cationes, así como por el pH del medio (Hinsinger, 2009). En la sustitución isomorfica, un ión en lugar de un catión como Al^{3+} , Fe^{2+} o Mg^{2+} puede ser reemplazado por otro ión que tiene una carga similar o equivalente. Por ejemplo, Al^{3+} puede sustituir a Si^{4+} , creando una diferencia de carga. La interacción se basa en la compatibilidad de tamaño y carga. Por ejemplo Fe^{2+} y Mg^{2+} pueden sustituir a Al^{3+} en la red, creando un desequilibrio de carga. En este caso, la carga negativa debe ser compensada por otros cationes, como Na^+ o K^+ . La estabilidad del mineral puede verse afectada. La variación en la composición iónica altera las propiedades físicas, como la densidad, la solubilidad y la reactividad. Por ejemplo, la presencia de Fe^{2+} en lugar de Mg^{2+} puede dar lugar a un color diferente en el mineral.

Los minerales silicatados influyen en las propiedades físicas y químicas de las rocas ígneas, afectando su comportamiento en procesos como la erosión y el intercambio iónico. Los minerales silicatados no solo determinan la composición y las características de las rocas ígneas, sino que también son cruciales para entender la geología, la formación del suelo y los ecosistemas en las áreas volcánicas.

Las rocas ígneas volcánicas, como la pumicita y la riolita, pueden tener un buen rendimiento en el intercambio iónico debido a su estructura porosa y su capacidad para retener el agua y nutrientes. Esto les permite interactuar efectivamente con el medio ambiente, aunque su rendimiento puede variar en comparación con las rocas sedimentarias, que suelen tener mayor superficie y capacidad de intercambio. Las rocas ígneas volcánicas pueden retener diversos iones, especialmente aquellos que son compatibles con su estructura mineral. La cantidad de intercambio iónico puede variar según el tipo de roca y el tamaño de partícula.

La pumicita es una roca ígnea de origen volcánico, caracterizada por su baja densidad y alta porosidad, presenta colores que van del blanco al gris. La pumicita no se crea por igual, está formada principalmente por dióxido de silicio, óxido de aluminio y trazas de otros óxidos. Su principal componente mineral es el silicato, y a menudo incluye minerales como feldespatos, cuarzo y vidrio volcánico. Durante algunas erupciones volcánicas, la roca fundida es expulsada a la atmósfera donde se enfría rápidamente. Este enfriamiento ocasiona que los iones dejen de fluir y queden desordenados antes de que puedan unirse en una estructura cristalina ordenada. En cuanto a la morfología, la pumicita posee formas variadas, predominando las alargadas y angulosas, a su vez formada por finas agujas y fibras, pero sin bordes cortantes.

La capacidad de intercambio catiónico se refiere a la suma total de cationes que un mineral puede adsorber a un pH específico. Esta capacidad es equivalente a la cantidad total de cargas negativas en el mineral, que pueden originarse de situaciones isomórficas en su estructura, enlaces insaturados en los bordes, superficies externas y la disolución de grupos hidroxilos accesibles.

El cambio iónico en las rocas ígneas se produce mediante la sustitución de cationes en las posiciones de los minerales. La estructura cristalina de los minerales determina su capacidad de intercambio iónico. En los feldespatos, la red tetraédrica de silicio y aluminio permite la inclusión de cationes en sitios intersticiales, facilitando así el intercambio. Las micas, en su estructura en capas, permiten que los cationes se desplacen fácilmente entre las mismas, mientras que las zeolitas, con su estructura porosa, facilitan el movimiento de cationes y moléculas de agua (Murray, 2007). Por otro lado, algunos estudios indican que, para que se produzca el hinchamiento, las moléculas de agua necesitan moverse desde las áreas externas, o sea, las superficies externas, internas y los microporos. Se ha encontrado que, a diferencia del plano basal, que es químicamente inerte, los bordes de las partículas presentan una reactividad notable.

La cantidad de agua retenida en las distancias interplanares de los minerales en rocas ígneas volcánicas, está fuertemente influenciada por la naturaleza de los

cationes presentes en el intercambio catiónico. Los cationes más grandes, como el bario (Ba^{2+}), tienden a ocupar espacios interplanares de manera menos eficiente que los cationes mas pequeños, como el sodio (Na^+) o el potasio (K^+). Esto significa que un catión más pequeño puede permitir una mayor cantidad de agua en los espacios interplanares debido a su capacidad para moverse más fácilmente y crear menos impedimentos en la red cristalina. Los cationes más comunes en la pumicita, incluyen el sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}). 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.

En cuanto a la hidratación e hinchamiento, se ha observado que el volumen de la pumicita puede aumentar entre un 15% y un 30% al absorber agua, dependiendo de la composición del mineral y la porosidad específica de la muestra (Saha, 2022). La pumicita, muestra una buena eficiencia para el intercambio catiónico de las tierras raras, logrando un intercambio iónico muy favorable para elementos como el La, Ce, Nd, Pd, Yb y Au.

Estudios realizados por Alshameri, et al., 2019 indican que las tierras raras pueden ser recuperadas mediante intercambio iónico en soluciones de lixiviación in situ utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, logrando recuperar entre 80% y 90% (Moldoveanu y Papangelakis, 2013; Smoltz, 2017).

Durante el proceso de recuperación, se ha observado que el área superficial (SSA) desempeña un papel crucial en la adsorción. Cuando la superficie del mineral tiene una carga negativa, esto mejora su capacidad para adsorber iones con carga positiva. Según Alshameria et al., 2018, las superficies cargadas negativamente, pueden generar una interacción electrostática que favorece la captura de REE^{3+} .

Se conoce que las principales especies de elementos de tierras raras (REE) se presentan como REE^{3+} , $\text{REE}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{REE}(\text{OH})_3$, dependiendo del pH (Chen et al.,

2012). Además, la carga superficial neta puede ser positiva o negativa, influenciada por la estructura de sílice y el pH de la solución. En un entorno ácido, la carga superficial neta tiende a ser positiva, lo que impide que los iones REE se acerquen a la superficie, resultando en un menor grado de adsorción (Aref Alshameri, et al., 2019).

Existen varios modelos que describen el equilibrio de la adsorción en función de las isotermas. Los modelos isotérmicos más comunes son el de Langmuir (LM) y el de Freundlich (FM). De acuerdo con el modelo de Langmuir, la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente, formando una monocapa. En contraste, el modelo de Freundlich reconoce la heterogeneidad de la superficie y sugiere que la adsorción ocurre en sitios con diferentes energías de adsorción (Aref Alshameri et al., 2019).

Recientes investigaciones, han demostrado la posibilidad de recuperar elementos de tierras raras (REE) utilizando pumicita, mediante un mecanismo de intercambio iónico, durante la lixiviación en soluciones de sales monovalentes bajo condiciones ambientales (Georgiana A. Moldoveanu, 2012). Este estudio indicó que la lixiviación, está gobernada por la difusión del lixivante a través de las capas porosas. Además, se observó que la adsorción y recuperación de REE son independientes del pH, debido al intercambio iónico. Según el informe, en ambientes ácidos y casi neutros, los óxidos de sílice favorecen la adsorción de REE, mientras que en condiciones de pH básico predominan los complejos de hidróxido. En cuanto a los lantánidos en sistemas de sulfato, estos son especialmente relevantes en condiciones ácidas y casi neutras (Cetiner y Xiong, 2008; Moldoveanu y Papangelakis, 2013)

Hallazgos recientes (Moldoveanu y Papangelakis, 2013), indican que un aumento en el pH del proceso de lixiviación de elementos de tierras raras REE por encima de 5, resulta en una disminución de los niveles de extracción. Además Georgiana A. Moldoveanu (2012), observó que las relaciones de intercambio catiónico son independientes del pH y la temperatura, a diferencia de los procesos de quimisorción, que son endotérmicos y ocurren preferentemente a pH altos. Se reportó

que las especies químico sorbidas solo se pueden liberar mediante lixiviaciones ácidas más agresivas y de forma más selectiva. La esmecita mostró una afinidad por los lantanos pesados, presentando una mayor adsorción de estos elementos y una baja adsorción de los lantanos ligeros, lo que se atribuye a la contracción de los radios iónicos de los REE, que van de ligero a pesado. Esto sugiere que el proceso de adsorción podría seguir una tendencia similar, siendo más difícil separar las REE pesadas que las ligeras. Moldoveanu, 2012, también llevó a cabo estudios de adsorción selectiva en minerales arcillosos, comparando los resultados con su energía de hidratación en lugar de su radio iónico no hidratado. Se ha observado que el intercambio catiónico se produce dentro de la partícula de arcilla, específicamente en los sitios con carga negativa permanente. Este proceso se considera el mecanismo de sorción predominante a niveles iónicos relativamente bajos, así como en condiciones de fuerza y pH ácido o casi neutro.

En contraste, las reacciones de complejación superficial que ocurren en la superficie y los bordes dependen del pH, y resultan en una quimisorción permanente. La selectividad del intercambio catiónico se determina por dos factores principales (a) el ΔH relativo de los iones, y (b) un factor entrópico/estérico. En el proceso de extracción de elementos de tierras raras REE, los cationes trivalentes deben equilibrar tres sitios de carga negativa para mantener una esfera hidratada. Se presentaron resultados sobre los iones adsorbidos en las arcillas, a través de 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 $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, tanto en sistemas de sulfato, como en sistemas de cloruro, con las sales de Cs y NH_4 alcanzaron entre 80% y el 90% de recuperación. Observaron que la sorción en la superficie de la montmorillonita depende del pH y se produce en los planos basales con carga negativa permanente, así como a través de la complejación de grupos hidroxilos en la superficie. Este estudio demostró que la recuperación de elementos de tierras raras REE es más eficiente en medios ácidos y depende principalmente del tipo de composición, registrando que el tiempo de contacto entre la partícula y la solución puede provocar la disolución gradual del material.

Los REE se extraen de la pumicita principalmente de la desorción del complejo de intercambio, aunque también en menor medida a través de la disolución de las pumicitas mismas (Coppin et al., 2002). Además, se encontró que la velocidad de disolución es considerablemente menor que la de los procesos de sorción y desorción (Baeyens y Bradbury, 1997).

Otros estudios han mostrado que las pumicitas con baja fuerza iónica, probablemente faciliten una desorción preferencial de las tierras raras HREE menos complejadas, en comparación con las tierras raras ligeras LREE (Mihaljevič, Ettler, Hradil, Šebek, & Strnad, 2006). Además, la disolución de las pumicitas depende de la concentración iónica y la fuerza de la solución empleada.

Por su parte van der Watt & Waanders, 2012, demostraron la viabilidad de eliminar elementos de tierras raras REE de sistemas acuosos utilizando arcillas silicas. Este método permite liberar metales pesados y REE de la arcilla, constituyendo un proceso sostenible, rentable y respetuoso con el medio ambiente. Al estudiar la cinética de adsorción de REE a partir de arcillas silicas, se evaluó la idoneidad de diferentes modelos cinéticos de adsorción. Los modelos de desorción más comunes incluyen los de orden cero, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Dado que los minerales de sílice son minerales con alta área superficial y gran capacidad de adsorción, se sugiere que el proceso de desorción podría representarse mediante un modelo de pseudo segundo orden.

Para el fenómeno de adsorción, el modelo utilizado con mayor frecuencia es el de Langmuir (S. Chegrouche, A. Mellah y S. Telmoune, 1997). Este modelo sugiere que la adsorción ocurre de manera uniforme en las áreas activas de la superficie y que, una vez que una molécula se adsorbe en un sitio, este ya no puede recibir otra molécula. Asimismo, se observó que, al aumentar la temperatura, la eficiencia de los modelos disminuye, lo que se atribuye al mecanismo y a la energía de activación.

Se puede deducir que tanto la adsorción como el intercambio iónico ocurren a bajas temperaturas, mientras que el intercambio iónico se activa con el aumento de la temperatura. Según el modelo de Langmuir, la temperatura es el único factor que influye en el proceso de adsorción; un incremento en la temperatura resulta en una

disminución de la adsorción. La adsorción, tanto física como química, así como el intercambio iónico, predominan en función del rango de concentración aplicado.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se refiere a la habilidad de un sólido para adsorber cationes presentes en la fase líquida, intercambiándolos por una cantidad equivalente de otros cationes (Hernandez-Avila et al., 2021). La CIC se puede entender como una medida de los equilibrios de adsorción de aniones. Los cationes que se retienen en la pumicita son intercambiables y pueden ser reemplazados por otros cationes. 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.

Existen diversos materiales capaces de llevar a cabo el intercambio iónico, pero las arcillas naturales y los minerales han despertado un mayor interés debido a su bajo costo en comparación con materiales sintéticos y orgánicos. El tratamiento de metales pesados en aguas residuales está influenciado por varios factores, lo que resalta la relevancia del intercambio iónico, dado que se utilizan minerales naturales económicos. Según (Hernandez-Avila et al., 2021), se identificaron varios factores que impactan el intercambio iónico, tales como el pH, la temperatura, el tiempo de contacto entre el mineral y la solución de metales pesados, el tamaño de partícula, la naturaleza de los cationes (incluyendo tamaño, carga iónica, forma y concentración), los iones asociados con los cationes en la solución, el tipo de solvente y la selectividad del material, así como la modalidad de intercambio iónico.

La pumicita analizada, mostró la presencia de elementos tales como silicio, aluminio, sodio, magnesio, potasio y hierro, que son característicos de este material. Además, la muestra presentó una notable porosidad, una característica clave para el intercambio iónico. Según los resultados de Hernández-Ávila et al., 2021, la pumicita alcanzó una eficiencia del 90%. El análisis mediante difracción de rayos X (DRX) reveló fases minerales predominantes, incluyendo cuarzo, anortoclasa, ortoclasa, albita, berlinita y silicatos-aluminatos, típicos de la pumicita. También se observaron indicios de la presencia de tierras raras y metales preciosos, lo que confirma que el intercambio de estos elementos se produjo en el absorbente natural.

Mientras que Caviedes Rubio, et al., 2015, mencionan 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 modifican 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). Debido a la deficiencia en la estructura que se equilibran con cationes intercambiables, y la afinidad de adsorción de iones orgánicos e inorgánicos, la pumicita se considera un candidato para la eliminación de residuos de metales pesados.

Se ha destacado que la pumicita, cuando se combina con adsorbentes magnéticos, presenta aplicaciones industriales relevantes, facilitando el desarrollo de nuevos adsorbentes para la eliminación de contaminantes en el agua (Wu et al., 2012). Una de las principales ventajas de los adsorbentes magnéticos es su alta eficiencia en el tratamiento de aguas residuales en un corto tiempo, sin generar contaminantes secundarios. Además, se ha observado que las microcápsulas magnéticas de alginato poseen una buena capacidad para adsorber iones de tierras raras.

Aplicaciones

Balaram, 2019 señala que, durante las últimas tres décadas, ha aumentado la utilización de los elementos de tierras raras (REE) y sus aleaciones en una variedad de dispositivos tecnológicos, incluyendo memorias de ordenadores, DVD, superconductores, aditivos para vidrios, materiales fluorescentes, fosfatos, agentes aglutinantes, paneles solares e imanes de resonancia magnética, entre otros. Estos elementos se emplean en diversas áreas a nivel mundial, como la electrónica, manufactura, medicina, tecnología, energía renovable y agricultura. Wang, (1996), informa que desde 1990, el consumo de REE ha crecido un 18.9%, siendo China el principal consumidor de estos elementos.

Capítulo 3 Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe la metodología utilizada para la caracterización de los minerales naturales, así como para la pumicita después del intercambio catiónico con las tierras raras, utilizando las siguientes técnicas de caracterización.

Muestreo

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

De la muestra traída de campo y ya homogenizada, se apartó una muestra de aproximadamente 1 kilogramo, la cual fue sometida a un proceso de trituración utilizando un quebrador de quijada, con el objetivo de reducir el tamaño de las partículas del mineral. A continuación, se realizó una homogenización y cuarteo, el cual consiste en formar un círculo con el mineral triturado, dividirlo en cuatro partes, y al final se toma una de ellas, para llevar a cabo el estudio (Figura 5).



Figura 1. Coloca descripción de este esquema



Figura 2. Mineral SEDEX.

Preparación de la muestra

Como primer paso, se prepararon los estándares para la construcción de la curva de calibración. Una vez preparados, se procedió a preparar las muestras, lo cual consistió en añadir 1 mililitro de cada licor de lixiviación y 9 mililitros de agua destilada. Esto, para eliminar la mayor cantidad posible de hidróxido de sodio, evitando así que su alta concentración en la solución afectara los resultados del estudio o pudiera causar fallos en el equipo, como el taponamiento del conducto.

Difracción de rayos x (DRX)

La caracterización por DRX se realizó en un difractómetro Inel modelo Equinox2000, con radiación Cu-K α 1 ($\lambda=1.540560$ Å) (Figura 3) para la caracterización general y malla por malla, especie por especie. La radiación empleada fue de Co-K α 1 ($\lambda=1.78901$ Å), para la caracterización a posteriori de la flotación en sistema Batch; a 30 kV, 20 mA y una velocidad de barrido de 22 θ /min. Los difractógramas fueron indexados por medio del software MATCH! Versión 1.10, (Crystal Impact, 2010), determinando así las fases minerales.

Para la caracterización general del material, se utilizaron las muestras a un tamaño entre 74 y 53 μ m (mallas serie Tyler® 200 y 270, respectivamente). Una vez preparadas al tamaño determinado, se procedió a pesar 1 gramo de muestra, para compactarla en un porta muestras de aluminio y llevar a cabo el análisis.

Datos del equipo y condiciones de trabajo

- Modelo BRUKER (D2 PHASER).
- Haz de electrones de alta energía Cu-K α .
- Energía de operación del equipo es de 10 mA-30Kv.



Figura 3. Equipo de DRX modelo BRUKER.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca Jeol modelo JSM-IT3000 (Figura 4), con un alcance de 500,000 magnificaciones, un tamaño in situ (spot size) de 10^{-2} a 10^{-5} ampliificaciones con una aceleración de voltaje de 30Kv, equipado con un detector de dispersión de energía de rayos-X (EDS) marca Oxford, para realizar el microanálisis semicuantitativo elemental, en regiones menores a 0.5 micras. Las muestras fueron preparadas y montadas sobre una cinta adhesiva de grafito que posteriormente se recubrieron con una capa delgada igual de grafito, para llevar a cabo el microanálisis semicuantitativo efectuado por SEM-EDS, así como mejorar la conductividad y obtener mejores imágenes.



Figura 4. Microscopio de barrido de bajo vacío.

Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplada (ICP)

La espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), es una técnica de análisis multi elemental que permite la detección y cuantificación de la mayoría de los elementos de la tabla periódica en niveles de traza. Además, facilita la determinación de la composición elemental de una muestra y la relación isotópica de ciertos elementos.

Un plasma, es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones. En el plasma de argón, los iones y electrones de argón son las especies conductoras principalmente, aunque los cationes de la muestra pueden estar presentes en cantidades pequeñas.

Las muestras se introducen en el plasma acoplado por inducción, mediante un flujo de argón, las cuales pueden ser aerosol, vapor generado térmicamente o polvo fino.

La alta velocidad del gas transportador divide al líquido en gotitas finas de varios tamaños que son transportadas hacia el interior del plasma. Debido a que las temperaturas alcanzadas en el plasma son mucho más elevadas que las utilizadas en los métodos espectroscópicos de llama, existe un menor riesgo de interferencia química.

Datos del equipo y condiciones de trabajo

- Marca Perkin Elmer.
- Modelo Optima 8300.

Fase experimental de Lixiviación

Como primer procedimiento una vez obtenida la muestra SEDEX con un tamaño de maya 200, se llevó a cabo una lixiviación ácida con (H_2SO_4) ácido sulfúrico, tal como se detalla a continuación:

- Se utilizó 450 ml de agua del grifo.
- 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- 100 gr de mineral SEDEX.
- Agitación a 750 rpm.
- Durante 24 horas.
- A temperatura ambiente.

El proceso consistió en añadir 450 ml de agua en un reactor, seguido de la incorporación de 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A continuación, el reactor fue colocado sobre una parrilla de agitación, donde se instaló un agitador magnético, manteniéndose a una velocidad de 750 rpm. Posteriormente, se agregaron 100 g de mineral, y se dejó en agitación durante 24 horas.

Una vez transcurrido este tiempo, se procedió a filtrar para separar los solutos (Figura 5) y obtener los licores de lixiviación. Este procedimiento se repitió de manera continua, hasta obtener un total de 8 litros de licor de lixiviación.

El objetivo de este proceso de lixiviación fue precipitar el oro y la plata presentes en el mineral, así como los carbonatos. En la solución resultante, se esperó a que solo permanecieran los elementos pesados o tierras raras (REE) figura 5.



Figura 5. Solute obtenido posterior al proceso de lixiviación.

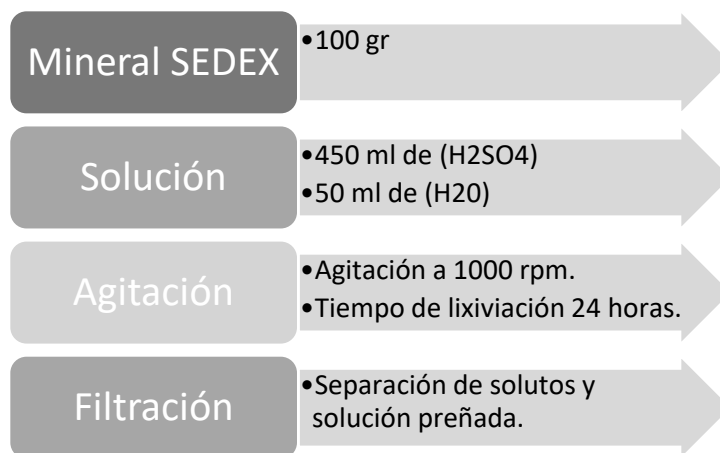


Figura 6. Esquema del proceso de intercambio catiónico de las tierras raras con pumicita



Figura 7. Licor de lixiviación.

Fase experimental del Intercambio iónico

En la Figura 8 se muestra, el esquema del proceso de intercambio cationico de las tierras raras con mineral de pumicita. La siguiente etapa fue el intercambio iónico, en el cual se utilizó el licor de lixiviación, enriquecido con elementos de tierras raras (REE). Aquí, se utilizó la pumicita, de cómo intercambiador iónico.

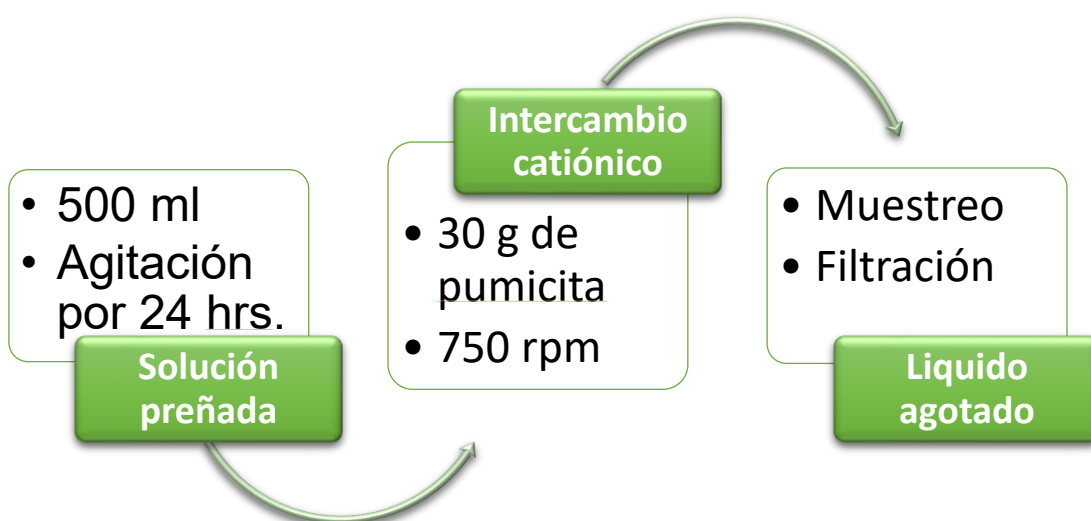


Figura 8. Esquema del proceso de intercambio catiónico de las tierras raras con pumicita

Las condiciones experimentales empleadas, fueron las siguientes:

- 500 ml de solución o licor del mineral SEDEX (Ácido sulfúrico).
- 30 g de pumicita a una malla de 400.
- Agitación magnética a 1000 rpm
- A temperatura ambiente (25 °C, aproximadamente).
- pH, determinado experimentalmente.

El procedimiento experimental consistió en verter 500 ml de licor de lixiviación en un reactor, el cual se colocó en un agitador a 1000 rpm. Luego, se añadieron 30 g de pumicita, iniciando la reacción de intercambio. Se tomaron alicuotas a diferentes intervalos de tiempo previamente determinados (0, 20, 40, 60, 120, 180 y 240 min). Cada muestra fue filtrada por gravedad para separar los solutos del licor.

Capítulo 4 Resultado y discusión.

Caracterización del absorbente antes de realizar el intercambio catiónico

En la Tabla 3, se observan los resultados obtenidos por ICP y FRX de la pumicita, en donde se aprecian las especies mayoritarias como sílice, alúmina, hematita, óxido de potasio, óxido de calcio, óxido de sodio y elementos minoritarios como el óxido de titanio.

Tabla 3. Composición química promedio de la pumicita natural.

Elemento	ICP Wt%	FRX Wt%
Na ₂ O	1.66	1.62
MgO	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	14.9	15.54
SiO ₂	73.11	72.98
K ₂ O	5.12	5.01
CaO	1.25	1.38
TiO ₂	0.33	0.29
Fe ₂ O ₃	3.63	3.18

Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Las especies minerales identificadas obtenidos por DRX (Figura 9), en la que se puede observar la presencia de fases minerales mayoritarias como cuarzo, anortoclasa, ortoclasa, albita, berlinita.

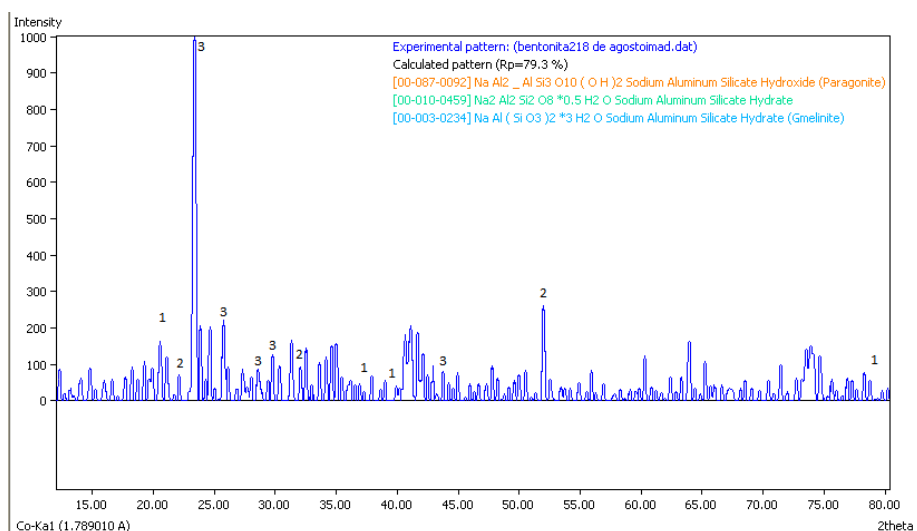


Figura 9. Difractograma de rayos X del material de pumicita, cuyas especies minerales principales son: Cuarzo, Anortoclasa, Ortoclasa, Albita, Berlinita. Obtenida con una radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$ de longitud $1.50056 \text{ \AA}$, un voltaje de 30 Kv , una intensidad de 20 mA y una velocidad de barrido de $22 \text{ }^\circ/\text{min}$.

Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 10, se puede apreciar las partículas de pumicita a -400 mallas, que fueron analizadas mediante SEM – EDS X. Se puede observar, la presencia de elementos mayoritarios de silicio, aluminio, sodio, potasio, hierro, característico de una pumicita, como se observa en la Figura 10a. Así mismo, se aprecia la fotomicrografía de una partícula de pumicita, y se puede observar una gran porosidad, lo cual puede ser, en esencia, una de las características más importantes para que se lleve a cabo el intercambio iónico. Además, el tamaño de partícula ofrece una gran área superficial, figura 10b.

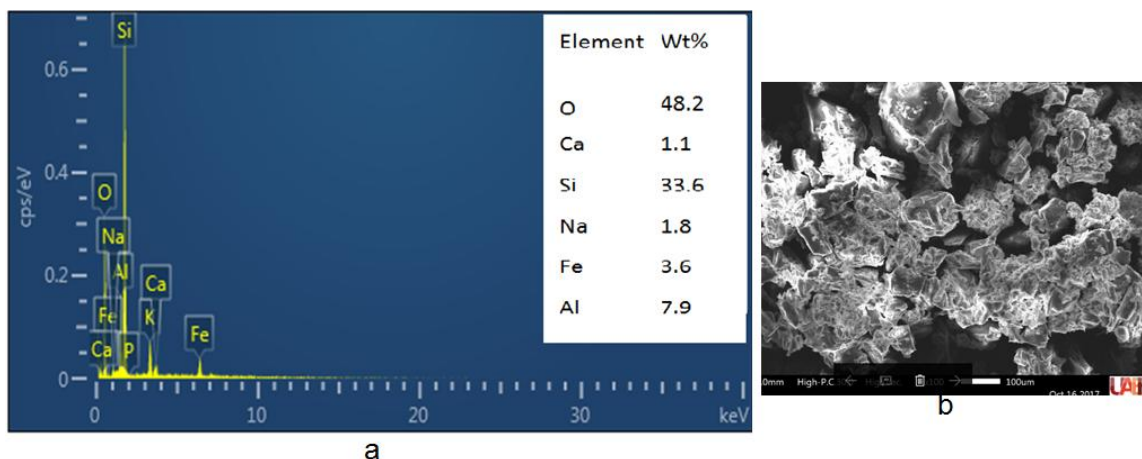


Figura 10. Micrografías de la pumicita -400 mallas. a) Resultado del microanálisis general SEM-EDS, b) imagen general 2200X, SEM

Caracterización por ICP de licores de lixiviación con tierras raras

Se trabajó con concentraciones de tierras raras ya conocidas de 10, 8, 6, 4 y 2 ppm, así como agua como 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 elementos de tierras raras presentes en el licor de lixiviación.

Como se puede observar en la tabla 2, el elemento más abundante en la solución es el Gadolinio (Gd), seguido del Torio (Th). Por otro lado, los elementos que no se presentan en la solución, son el Disprosio (Dy), el praseodimio (Pr) y el Tulio (Tm).

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

Tabla 4. 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)	0.028	0	1.292	0.08	3.171	0.02	0.07	0.107	0.119	0	0.362	0.47	0.02	1.577	0	0.439	0.048

Resultado del intercambio catiónico con Pumicita

El proceso de intercambio catiónico se llevó a cabo a un pH de 0.3, con el fin realizar pruebas preliminares de intercambio catiónico, además, se buscó observar los diferentes fenómenos físicos que pudieran ocurrir en cada una de las condiciones experimentales.

En la Figura 11 se puede observar la incorporación del mineral al licor de lixiviación, donde, a simple vista, no se aprecia un cambio significativo, salvo por el incremento en el volumen del mineral. En la imagen posterior al proceso de filtración, se observa claramente la aparición de pequeños puntos negros en la superficie del mineral. Esto podría indicar la presencia de pequeñas partículas de REE que se han aglomerado en la capa superficial.



Figura 11. Proceso experimental pH 0.3 a 25°C.

La Tabla 5, muestra los resultados obtenidos despues del intercambio cationico, obtenidos mediante ICP. Se muestra % de eficiencia del intercambio catiónico, observándose una alta eficiencia prácticamente para todos los elementos analizados, la cual fue superior al 99.9 %, excepto para el Eu que fue del 99.14.

Tabla 5. Valores del intercambio catiónico con pumicita natural.

Elemento	Contenido Original (ppm)	Contenido Final (ppm)	Eficiencia de intercambio (%)
Au	45.93	0	100
Ce	81.79	0.001	99.999
La	51.89	0.002	99.996
Nd	56.97	0.006	99.989
Pd	1.92	0	100
Yb	33.35	0	100
Ge	9	0	100
Gd	1.4	0.001	99.93
Tb	0.25	0	100
Sm	1.75	0	100
Er	0.9	0	100
Eu	0.35	0.003	99.14
Pt	0.005	0	100

Las especies minerales identificadas por DRX (Figura 12), muestran la presencia de fases mayoritarias como cuarzo, anortoclasa, ortoclasa, albita, berlinita, sillico aluminatos, así como la presencia de tierras raras Ce, Lantano.

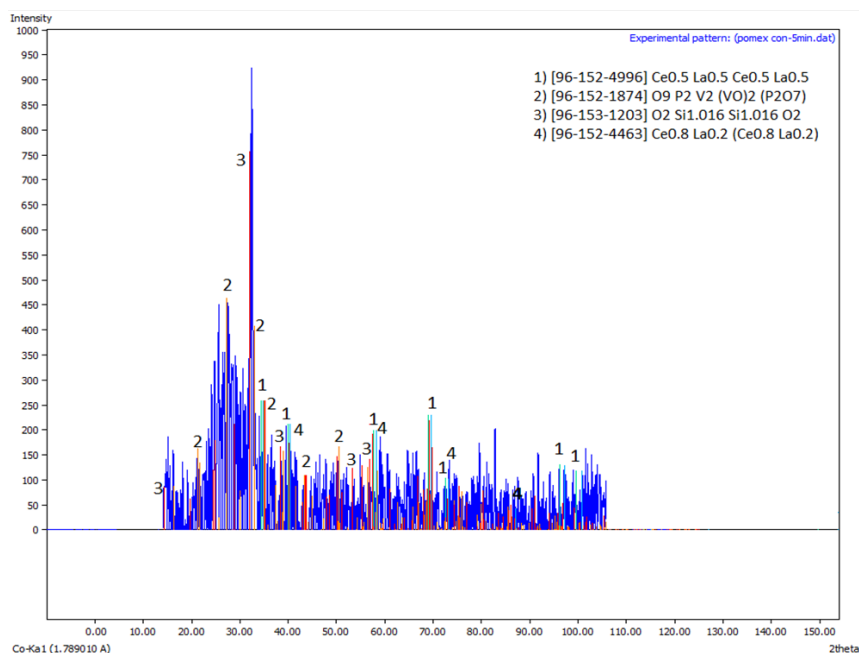


Figura 12. Difractograma de rayos X del material de bentonita después del intercambio cationico, con una radiación de Cu K α_1 de longitud 1.50056 Å, un voltaje de 30 Kv, una intensidad de 20 mA y una velocidad de barrido de 22 θ /min.

La Figura 13, muestra la imagen de una partícula de pumicita después de realizar el intercambio iónico con los licores de lixiviación y donde se muestra la composición semicuantitativa y la distribución mediante mapping de rayos – X, observándose que efectivamente se realizó el intercambio catiónico de tierras raras en el mineral.

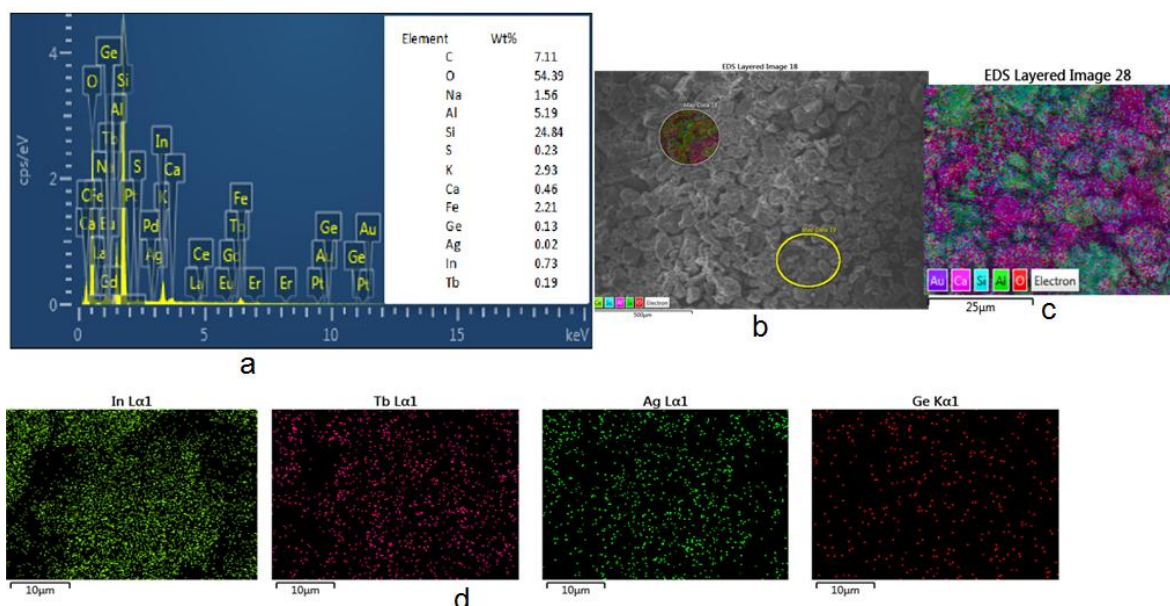


Figura 13. Microfotografías de pumicita después del intercambio iónico. a) resultado del microanálisis general SEM-EDS b) Imagen general, 2000X, SEM, c) imagen puntual donde fue tomado el microanálisis d) mapping de Distribución de elementos de tierras raras.

Los resultados preliminares en el intercambio catiónico de metales pesados, metales preciosos y tierras raras a través de minerales no metálicos porosos muestran una buena eficiencia ya que para la mayoría de todos los casos se obtuvieron recuperaciones superiores al 99 %. La pumicita obtuvo valores arriba del 99 %, siendo el más bajo para el Eu con 99.14% (Tabla 5).

Por otra parte, comparando los costos del intercambio de estos metales a través del uso de los minerales no metálicos, a diferencia de otros procesos convencionales donde se utilizan las membranas sintéticas, es mucho más económico ya que una vez que se realice la desorción, pueden ser reutilizados nuevamente, lo mismo que los licores del intercambio que se pueden reintegrar al proceso, por lo que ecológicamente se podría decir que es un proceso amigable al medio ambiente. Así mismo, por el gran volumen de reservas con las que cuenta el estado de Hidalgo, México, y su disponibilidad, el precio por tonelada de estos es bajo, lo cual abarata el proceso.

Capítulo 5 Discusión de resultados.

El estudio de la recuperación de las tierras raras, (REE) es un tema de gran interés a nivel mundial en la actualidad. La búsqueda de nuevas técnicas para la recuperación de estos elementos se ha centrado principalmente en el método de intercambio iónico. Las investigaciones realizadas, han demostrado que las tierras raras de fase intercambiable de iones, pueden ser recuperadas mediante un proceso de lixiviación in situ utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, logrando una extracción de REE de entre el 80% y el 90% (Moldoveanu y Papangelakis, 2013; Stoltz, 2017).

Diversos estudios afirman que los minerales naturales poseen propiedades absorbentes, lo que les permite ser utilizados en la recuperación de ciertos elementos de REE.

Asimismo, se observó que la pumicita exhibe un comportamiento de absorción durante los primeros 20 minutos, seguido por un fenómeno de desorción durante los siguientes 20 minutos. Según esta tendencia, el tiempo óptimo para lograr la mejor eficiencia del proceso es de 2 horas. Este ciclo de absorción seguido de desorción se debe a que la estructura inicial de la pumicita se va descomponiendo, lo que le permite alcanzar su máxima capacidad de absorción tanto interna como superficial.

El proceso presenta algunas complicaciones, ya que, si la concentración de REE es demasiado alta, la cantidad de pumicita debe ser proporcional. De lo contrario, se produce un proceso de sobresaturación, lo que limita al proceso porque ocurre únicamente en la superficie del mineral, sin alcanzar su absorción interna.

Por esta razón, los resultados obtenidos son coherentes con lo esperado, aunque existen varios aspectos que se pueden mejorar. Entre ellos, es importante profundizar en la comprensión de los fenómenos que ocurren durante los primeros 20 minutos de cada fase del proceso, así como en la comparación de la concentración de pumicita utilizada.

Capítulo 6 Conclusiones.

Según los estudios preliminares, se determinó que las mejores condiciones para realizar el proceso de intercambio catiónico son aquellas en las que el tamaño de las partículas está en la malla -400 o menor. Esto se debe a que, a menor tamaño de partícula, se aumenta el área superficial disponible, lo que favorece el proceso de absorción de los iones de tierras raras.

En relación con los resultados preliminares del intercambio catiónico de metales pesados, metales preciosos y tierras raras mediante minerales no metálicos porosos, como la pumicita, es importante señalar que este proceso resulta altamente eficiente frente a los métodos existentes. Además, destaca por ser más económico y sustentable, presentando un rendimiento notable, ya que la mayoría de los casos analizados se lograron recuperaciones superiores al 99%, siendo el valor mas bajo el del europio (Eu) con un 99.14%.

La utilización del mineral pumicita 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.

Capítulo 7 Referencias

- Alemrajabi, M. (2018). *Recovery of Rare Earth Elements from an Apatite Concentrate*.
Obtenido de 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.
- 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.
- 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>
- 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.
- Cerecdeo 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.
- Cerecdeo-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.

- 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.
- Dženita Avdibegović, Bengi Yagmurlu, Carsten Dittrich , Mercedes Regadio, Bernd Friedrich, & Koen Binnemans . (Septiembre de 2018). Combined multi-step precipitation and supported ionic liquid phase chromatography for the recovery of rare earths from leach solutions of bauxite residues. En *Hydrometallurgy* (Vol. 180, págs. 229-235). ELSERVIER. 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.
- 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.
- 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 no 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.
- Kim et al., R. (2016). Optimization of acid leaching of rare-earth elements from mongolian apatite-based ore. *Minerals*.
- Kumari et al., A. (2015). *Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review*.

- LêVănHường. (2014). *CARTOGRAFÍA DEL POTENCIAL MINERAL PARA YACIMIENTOS MINERALES TIPOSEDEX EN EL OESTE DE PINAR DEL RÍO*. Pinar del Río: UNIVERSIDAD DE PINAR DEL RÍO.
- López, L. Q. (9 de Mayo de 2016). RECUPERACIÓN DE LITIO Y ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE BATERIAS GASTADAS. Mineral de la Reforma: UAEH.
- M. S.a et al., M. (2013). Rate of Rare Earths Leaching in HCl, H₂SO₄ and HNO₃.
- Martínez, E. (Junio de 2014). 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. (8 de Julio de 2017). México se suma a la fiebre de las tierras raras.
- S. CHEGROUCHE , A. MELLAH, & S. TELMOUNE . (1997). REMOVAL OF LANTHANUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL BENTONITE. *Elsevier Scienc*, 1733-1737.
- 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. (marzo de 2020). 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. (19 de Marzo de 2013). 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.