



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**OBTENCIÓN DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE  
JALES MINEROS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**Carlos Daniel Palafox Álvarez**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: **ANTONIO HUERTA CERDÁN**  
**VOCAL:** Profesora: **ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN**  
**SECRETARIO:** Profesor: **FAUSTINO JUÁREZ SÁNCHEZ**  
**1er. SUPLENTE:** Profesora: **BALBINA OJEDA RAMÍREZ**  
**2° SUPLENTE:** Profesor: **JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO D, LABORATORIO DE BENEFICIO DE MINERALES E  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, LABORATORIO DE RADIOACTIVIDAD NATURAL  
CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA**

---

**DR. FAUSTINO JUÁREZ SÁNCHEZ**

**SUSTENTANTE**

---

**CARLOS DANIEL PALAFOX ÁLVAREZ**

# ÍNDICE.

RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	3
HIPÓTESIS .....	5
OBJETIVOS .....	5
CAPÍTULO I. Jales .....	6
1.1 Problemas ambientales .....	6
1.2 Características .....	7
1.3 Mineralogía .....	9
1.4 Presa de jales .....	10
CAPÍTULO II. Lantánidos (ETR) y Actínidos .....	12
2.1 Elementos de Tierras Raras .....	12
2.1.1 Características de los ETR .....	13
2.1.2 Historia de los ETR .....	14
2.1.3 Aplicaciones de ETR .....	15
2.1.4 Usos de ETR .....	17
2.1.5 Reservas y producción mundial de ETR .....	20
2.2 Actínidos .....	23
2.2.1 Radiactividad de los Actínidos .....	24
2.2.2 Características del Uranio .....	25
2.2.3 Minerales de Uranio .....	26
2.2.4 Usos y aplicaciones del Uranio .....	27
2.2.5 Toxicidad del Uranio y sus efectos en los seres humanos .....	29
CAPÍTULO III. Técnica de análisis químico y reactivo de acetilacetona .....	31
3.1 Plasma acoplado por inducción (ICP) .....	31
3.1.1 Generación del plasma .....	31
3.1.2 Regiones del plasma .....	33
3.1.3 Ventajas del plasma ICP .....	35
3.1.4 Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) .....	36

3.1.5 Curva de calibración.....	37
3.2 Acetilacetona. ....	38
3.2.1 Precauciones de manejo.....	39
3.2.2 Molécula de acetilacetona.....	40
CAPÍTULO IV. Sitio de estudio.....	41
4.1 Yacimiento mineral. ....	42
4.2 Procesamiento de los jales.....	43
CAPÍTULO V. Desarrollo experimental. ....	45
5.1 Diagrama de flujo: desarrollo experimental.....	45
5.2 Muestreo del jal. ....	46
5.3 Análisis granulométrico.....	48
5.4 Análisis químico del jal.....	50
5.4.1 Diagrama de flujo: análisis químico del jal .....	54
5.4.2 Curva de Calibración.....	55
5.4.3 Cuantificación elemental del jal por ICP-OES.....	59
5.5 Lixiviación del jal.....	61
5.5 Análisis químico del licor de lixiviación y del jal remanente. ....	63
5.7 Formación del acetilacetonato de ETR.....	64
5.7.1 Cambio de matriz. ....	64
5.7.2 Diagrama de flujo: cambio de matriz.....	65
5.7.3 Precipitación del acetilacetonato de ETR.....	66
5.7.4 Celda promotora.....	67
5.7.5 Diagrama de flujo: precipitación del acetilacetonato de ETR. .	69
5.7.6 Filtrado y secado del acetilacetonato de ETR.....	70
5.8 Análisis químico del acetilacetonato de ETR.....	72
CAPÍTULO VI. Resultados.....	73
6.1 Análisis granulométrico.....	73
6.2 Análisis químico de Lantano.....	74
6.3 Análisis químico de Uranio. ....	78
CAPÍTULO VII. Análisis de resultados.....	82
7.1 Análisis granulométrico.....	82

7.2 Análisis químico del jal de llegada. ....	82
7.3 Análisis químico del licor de lixiviación y del jal remanente. ....	83
7.4 Análisis químico del Acetilacetato.....	86
7.5 Contaminación por Uranio. ....	87
CAPÍTULO VIII. Conclusiones.....	90
Bibliografía. ....	91
Anexos. ....	93

## RESUMEN

En el presente trabajo se presenta la importancia que pueden tener los desechos de una mina, denominados jales, los cuales no son del todo residuos debido a que contienen elementos valiosos en concentraciones muy bajas, a nivel de trazas se encuentran los elementos de tierras raras ETR, dadas las propiedades que estos elementos exhiben hoy en día tienen diversas aplicaciones fundamentales en la electrónica, óptica, industria nuclear, entre otras.

Se propone una metodología para recuperar los ETR presentes en los jales de la unidad minera Charcas en San Luís Potosí. La primera etapa de la metodología consiste en separar el jal en determinadas fracciones de tamaño, esto permite identificar y cuantificar por medio de análisis químico los ETR presentes en cada una de las fracciones y determinar con ello la distribución de ETR en el jal.

En la siguiente etapa de la metodología se lixivia cada una de las fracciones del jal con una mezcla de ácidos (nitríco, sulfúrico y clorhídrico) los cuales se encargan de extraer los ETR de cada una de las fracciones del jal. Posteriormente se analiza químicamente el licor y el jal remanente del proceso de lixiviación por la técnica espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente ICP-OES, dicho análisis permite corroborar que los ETR son lixiviados de forma exitosa con la mezcla de ácidos propuesta.

Como etapa final de la metodología se recuperan los iones de ETR presentes en el licor lixiviado formando complejos con acetilacetona, esté reactivo es capaz de formar complejos denominados acetilacetوناتos. Los complejos de

ETR se precipitan bajo ciertas condiciones de pH y agitación constante de la solución en una celda promotora.

Finalmente el acetilacetonato de ETR que se obtiene al emplear la metodología propuesta es analizado químicamente y se cuantifica únicamente Lantano y Uranio, respectivamente el Lantano es el elemento que encabeza la serie los ETR y el Uranio es un elemento que se encuentra de forma inesperada. El acetilacetonato que se forma contiene 0.1 %Wt de Lantano y 31 %Wt de Uranio partiendo de una concentración inicial en el jal de 0.004 %Wt de Lantano y 18 %Wt de Uranio. Estos valores de porcentaje en peso (%Wt) corresponden a la fracción de tamaño malla 100 (150  $\mu\text{m}$ ). El acetilacetonato de ETR que se forma es finalmente un polvo de color blanco a partir del cual se recupera y concentra Lantano (ETR) y Uranio en todas las fracciones del jal en estudio.



## INTRODUCCIÓN

En México, la minería es una de las actividades económicas de mayor tradición, la cual se ha desarrollado por más de cinco siglos.

En la actualidad los procedimientos de extracción, beneficio por flotación y lixiviación producen una gran cantidad de desechos mineros con alto impacto ambiental, los residuos mineros a los que se hace referencia son conocidos como jales, colas o relaves que son generados por las operaciones de concentración de minerales metálicos extraídos a partir de un yacimiento mineral. Su composición varía de acuerdo a la zona y el tipo de yacimiento del cual provienen, así como los reactivos empleados en la concentración de los minerales. El objetivo principal de todos los métodos de concentración es separar selectivamente uno o varios de los valores (minerales) de interés económico, produciendo el concentrado del mineral y el residuo conocido como jales.

En algunos casos los jales son empleados como material de relleno dentro de la mina si es que el método de explotación lo permite, pero la gran mayoría de los que se generan son almacenados en grandes depósitos cercanos a la mina conocidos comúnmente como presa de jales.

Los jales representan un riesgo para el medio ambiente ya que son sometidos a una serie de factores y procesos responsables de la liberación de contaminantes en el aire, suelo y ambientes acuáticos.

Los jales por el volumen y el tiempo que se han acumulado, constituyen a una fuente indirecta de algunos valores de interés, claramente en baja

concentración respecto a una cabeza de mineral, sin embargo la presencia de algunos elementos como Au, Ag, Zn, Cu, entre otros y algunos elementos traza, entre ellos los denominados Elementos de Tierras Raras (ETR), los hacen atractivos como materia prima para el procesamiento de los jales, además se contribuye con ello a la disminución del impacto ambiental que se representa en la actualidad debido a que durante su procesamiento es posible retirar algunos contaminantes que son dañinos y de esta manera tener una mejor disposición de los nuevos jales.

Se les denomina Elementos de Tierras Raras (ETR) a 17 elementos químicos de los cuales quince pertenecen al grupo de los lantánidos, los otros dos elementos, el escandio y el itrio, todos ellos pertenecientes al grupo III en la tabla periódica. Originalmente se conocían como Tierras Raras, sin embargo, es importante señalar que no son elementos raros y su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta (0.02% en peso). Generalmente se comercializan en forma de polvo como óxidos metálicos.

## **HIPÓTESIS.**

En los jales de la unidad minera Charcas se encuentran presentes a nivel traza Elementos de Tierras Raras (Lantánidos), los cuales pueden ser lixiviados con una mezcla de ácidos y a partir de la solución de lixiviación recuperar los iones de ETR a partir de la formación de complejos empleando el reactivo acetilacetona. Permitiendo con ello el reaprovechamiento de los jales mediante el incentivo del valor que representan los ETR.

## **OBJETIVOS.**

Recuperar los ETR que se encuentran en el jal a partir del desarrollo de una metodología en la cual se incluye una serie de etapas para concentrar ETR en forma de complejos.

A) Definir la fracción del jal en la cual se encuentran los ETR mediante su caracterización granulométrica y química.

B) Implementar una metodología de análisis químico adecuada para el tipo de muestra que son los jales enfocando principalmente la cuantificación de los ETR.

C) Establecer la viabilidad de emplear el reactivo acetilacetona para extraer los iones de ETR en forma de complejos que se encuentran en la solución lixiviada del jal.

## **CAPÍTULO I. Jales.**

### **1.1 Problemas ambientales.**

A medida que las partículas de los jales se compactan bajo el efecto de la gravedad, se provoca el fenómeno de consolidación, sin embargo el manejo inadecuado y la disposición de estos residuos, ha generado problemas de tipo ambiental en todo el mundo.

Los jales representan un riesgo para el medio ambiente ya que son sometidos a una serie de factores y procesos (intemperismo) que permiten la liberación de contaminantes en el aire, suelo y ambientes acuáticos, entre los cuales, por su importancia se pueden mencionar los siguientes: la generación de drenaje ácido de mina (DAM) acompañado de la lixiviación de metales y metaloides; la falla en estructuras de retención (diques) de los depósitos de los jales (presas) ocasionando por su naturaleza (tamaño de partícula, plasticidad y contenido de agua) avalanchas que se desplazan a las partes más bajas de valles y algunas veces se depositan en los cauces de los ríos; la dispersión eólica asociada al tamaño de partícula, siendo el mineral muy fino fácilmente transportado por el viento siempre y cuando el depósito no alcance una cierta consolidación o el jal sea removido de su depósito original; y la contaminación visual, que se aprecia en las zonas que en la actualidad han sido urbanizadas, dando un aspecto deprimente debido a la ausencia de medidas de restauración de estos depósitos.

Los problemas ambientales relacionados con el mal manejo de jales mineros tienden a cambiar y tener efectos tales como:

- a) Degradación del suelo y flora del área.
- b) Generación del DAM.
- c) Acumulación de material con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos.
- d) A partir de las presas de jales pueden presentar procesos de percolación a los mantos acuíferos, generando la consiguiente contaminación de aguas subterráneas.
- e) Traslado de contaminantes por dispersión eólica de los jales a los alrededores del sitio.

## **1.2 Características.**

Los jales son residuos mineros que se acumulan en forma de presa, generalmente el tamaño del material que constituye el jal está en el rango de milímetros a micrómetros. Estos residuos poseen características físicas y químicas particulares, las más importantes son: composición mineralógica, tamaño de partículas, densidad, porosidad (cantidad de huecos, poros o fisuras dentro del depósito donde circula el agua), permeabilidad y color (parámetro que refleja características químicas como la oxidación, mostrando un color café-rojizo, mientras que jales inalterados presentan coloraciones grisáceas) [4].

Estos se encuentran en forma de polvos, lodos o de una mezcla líquida de materiales finos. Una presa de jales se desarrolla a lo largo de la vida útil de un yacimiento o, más precisamente, mientras se procesa el mineral. Sufren un proceso de consolidación [4], que aporta: la eliminación de agua que puede ser reutilizada y con ello la disminución de posibles filtraciones, y un aumento de sólidos que pueden ser almacenados en un mismo volumen.

La geometría de las presas varía dependiendo de la topografía del lugar. La forma en que se depositan los jales en las presas influye de manera importante en su comportamiento y en la constitución de capas con diferente grosor de partículas y humedad [4].

La superficie y capacidad de los depósitos se expande a medida que se lleva a cabo la producción minera: proceso continuo de construcción y atención permanente a las cuestiones de seguridad. La presa suele construirse a partir de suelos naturales impermeables, de los materiales que se generan durante las actividades de extracción, e incluso con colas de depósitos preexistentes o los mismos que se están generando en las operaciones.

Con el desarrollo de nuevas tecnologías y en función de los precios y usos de los metales contenidos en los jales, las presas de jales pueden constituirse, a futuro, en un nuevo yacimiento.

### 1.3 Mineralogía.

La mineralogía de los jales está estrechamente relacionada con la composición química y mineralógica del yacimiento de origen. La mineralogía puede ser una característica representativa de los jales, por lo que la clasificación de los minerales presentes en los jales permite diferenciar los minerales que no han sido alterados químicamente y que se encuentran en su estado original, de los que cristalizan por reacciones químicas y los que se forman durante el secado de los jales y que afloran en la superficie de los mismos. Se tiene la siguiente clasificación [18]:

1. Minerales primarios: se nombran así, a los que no han sufrido cambios físicos durante el proceso metalúrgico de extracción, y su composición es similar a la del yacimiento original. En general son sulfuros metálicos, carbonatos, aluminosilicatos, hidróxidos, etc.
2. Minerales secundarios: éstos se pueden formar durante los procesos de flotación, sin embargo, por lo regular son el producto de los cambios que ocurren en la presa de jales (intemperismo), así como, por la precipitación de constituyentes derivados de la oxidación de sulfuros metálicos y alteración o disolución de los carbonatos, aluminosilicatos e hidróxidos. Los minerales secundarios más importantes son los oxihidróxidos de Fe (Goethita) y sulfatos (Jarosita y Yeso).
3. Minerales terciarios: se componen de aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en el depósito, estos minerales precipitan en los poros del jal dándole cohesión y cementándolo rígidamente, por lo

regular forman superficies blancas donde existen minerales de sulfatos como el yeso.

#### **1.4 Presa de jales.**

Una presa de jales es una obra de ingeniería civil y se construye con el fin de almacenar los desechos mineros. Esta obra consta de cuatro elementos constitutivos que son la cortina contenedora, el vaso, el sistema decantador drenante y el vertedor de excedente.

Una de las principales características de las presas de jales es que se construyen a medida que se explota el yacimiento mineral. De hecho, el tamaño y capacidad de estos depósitos suele aumentar a medida que se lleva a cabo la producción minera, lo cual demanda un proceso continuo de construcción y la atención permanente a las cuestiones de seguridad asociadas a ello.

Los elementos constructivos de una presa de jales son [18]:

- I. Cortina contenedora (dique o talud): es el elemento que constituye una barrera contra el desplazamiento de la masa de jales hacia áreas adyacentes, por lo que constituye el componente más importante del sistema de depósito vinculado con la disposición de la seguridad. Para su construcción se pueden usar jales u otro material; y los métodos de construcción son: aguas arriba, aguas abajo o la combinación de ambos.



- II. Vaso de almacenamiento: es el espacio donde se van almacenar los jales en forma de pulpa, está delimitado por la cortina contenedora y, en ocasiones, por el mismo terreno en algunas partes.
  
- III. Sistema decantador drenante: es un sistema de tuberías de concreto reforzado con o sin perforaciones, de sección cuadrada o circular. La función principal de este sistema es el de recuperar el agua para poder volver a utilizarla en el proceso de beneficio.
  
- IV. Vertedor de excedente: es un sistema de túneles o canales que permite desalojar escurrimientos normales y extremos hasta desalojar con seguridad el agua de la tormenta máxima posible del diseño de la presa.

Al diseñar las presas se recomienda considerar su estabilidad y seguridad en todo momento de su vida, incluyendo la etapa de cierre o clausura [4]. Ello implica considerar todo tipo de eventos como que se llene hasta el tope el depósito, la posible erosión de las paredes, los derrumbes o erosión asociados con los ductos que transportan los jales al depósito; todo lo cual hace necesario el empleo de métodos de evaluación y manejo de riesgos.

## **CAPÍTULO II. Lantánidos (ETR) y Actínidos.**

### **2.1 Elementos de Tierras Raras.**

Se les denomina Elementos de Tierras Raras (ETR) a los elementos químicos que pertenecen al grupo del Lantano-Lutecio (números atómicos 57-71), conformado por 15 elementos con propiedades únicas, además se agregan elementos como el Escandio (número atómico 21) y el Itrio (número atómico 39) debido a que se comportan químicamente de forma similar a los Lantánidos, todos ellos pertenecientes al grupo III en la tabla periódica.

Originalmente se conocían como Tierras Raras, sin embargo, es importante señalar que no son elementos raros y su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta (0.02 % en peso). La parte "tierra" en el nombre es una denominación antigua de los óxidos [5]. Todos son metales, blandos y de color más o menos plateado. La mayoría se oxidan con mucha facilidad. Generalmente se comercializan en forma de polvo como óxidos metálicos.

Se extraen de unos 25 minerales, por mencionar algunos: Bastnazita, Monacita, Burbankita, Cerita, Xenotima, Gadolinita, Alanita, Lantanita, Rontgenita y Sahamalta, estos se encuentran en la naturaleza en cantidades no tan escasas como su nombre da a entender. Sin embargo, este nombre está justificado por la baja concentración en que se suelen encontrar y la consiguiente dificultad para localizarlos en proporciones que permitan su explotación comercial, la cual es compleja, costosa y agresiva con el medio ambiente [6].

Las tierras raras se encuentran dispersas en la corteza terrestre en cantidades insignificantes y son dos los minerales que las contienen en una mayor

concentración: la monazita y la bastnazita. Sin embargo, se conocen más de 200 minerales en los que las tierras raras entran en su composición [6].

La estrecha analogía en el comportamiento químico de las tierras raras hace que el proceso de extracción y posterior separación y purificación, a partir de los diferentes minerales en los que se encuentran asociados, sea tedioso y complicado (en algunos casos puede implicar más de 1,500 etapas) [6]. A pesar de todo esto, por sus excepcionales propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, las tierras raras se han hecho casi insustituibles en la industria actual.

### 2.1.1 Características de los ETR.

- Los ETR corresponden al grupo IIIB de la tabla periódica:  $_{57}\text{La}$ ,  $_{58}\text{Ce}$ ,  $_{59}\text{Pr}$ ,  $_{60}\text{Nd}$ ,  $_{61}\text{Pm}$ ,  $_{62}\text{Sm}$ ,  $_{63}\text{Eu}$ ,  $_{64}\text{Gd}$ ,  $_{65}\text{Tb}$ ,  $_{66}\text{Dy}$ ,  $_{67}\text{Ho}$ ,  $_{68}\text{Er}$ ,  $_{69}\text{Tm}$ ,  $_{70}\text{Yb}$  y  $_{71}\text{Lu}$ .
- Todos los ETR exhiben un estado de oxidación trivalente (III), excepto el Ce que también puede presentar valencia (IV+) en condiciones oxidantes y el Eu (II+) en condiciones reductoras.
- Los ETR son altamente electropositivos (cationes) y por lo general presentan enlaces de tipo iónico, y muy raramente covalente [12].
- Por conveniencia los ETR suelen dividirse en tres grupos de cinco elementos: (1) La-Nd (número y masa atómica baja) denominados ETR

ligeras, excluyendo al elemento radioactivo Pm; (2) Sm-Dy nombrados ETR medias; (3) Ho-Lu (número y masa atómica grandes) conocidos con el nombre de ETR pesadas. Aunque suelen referirse a solamente dos grupos: denominados ETR ligeras (La-Eu) y ETR pesadas (Gd-Lu) [12].

- Los ETR se caracterizan por presentar una similitud única en sus propiedades físico-químicas, atribuida al relleno progresivo de su corteza electrónica 4f, ya que todos forman iones estables lo cual se refleja en una disminución del radio iónico al incrementar el número atómico a lo largo de toda la serie. Esta propiedad se le conoce como “concentración lantánida” y da lugar a pequeños cambios en las propiedades de los elementos que no han sido observados en ningún otro grupo. Esta diferencia en tamaño y comportamiento se manifiesta en distintos procesos geoquímicos en donde los ETR se comportan de manera coherente con su tamaño iónico, lo que permite predecir el comportamiento geoquímico de los ETR como grupo y no de manera individual [12].

### **2.1.2 Historia de los ETR.**

El descubrimiento de la primera tierra rara se produjo en 1787 por el lugarteniente de artillería sueco C.A. Arrhenius. El encontró un feldespató en Ytterby, pequeño pueblo situado a 30 Km de Estocolmo y lo llamó Ytterbita (Galonita, actualmente). En su composición se encontró un nuevo mineral que fue bautizado como Itrio. A lo largo del siglo XIX y comienzos del XX se descubren todas las demás tierras raras. En la segunda mitad del siglo XX se logran aislar todos sus elementos a nivel industrial y se inicia su incorporación a diferentes productos comerciales.

En general, podemos clasificar la historia de las Tierras Raras en tres etapas [6]:

- I. Etapa Inicial (1787-1950). Se descubre el Itrio por C.A. Arrhenius y, posteriormente, todas las demás tierras raras a excepción del Prometio. Hallazgos importantes: el ferromagnetismo del Gadolinio y la superconductividad del Lantano. Termina cuando se consigue obtener industrialmente Elementos de las Tierras Raras con gran pureza.
  
- II. Etapa de Desarrollo (1950-1970). Los métodos para obtener metales en estado puro sufren una evolución constante. Se descubre el efecto láser y se dan las primeras aplicaciones en magnetismo, óptica, pigmentos, etc.
  
- III. Etapa de Oro (1970 a la fecha). Las tierras raras se incorporan a muchos de los materiales que utilizamos en la vida cotidiana. Se descubren nuevas propiedades como: la absorción de grandes cantidades de hidrógeno, de imanes permanentes, de superconductores de alta temperatura, magneto resistencia, de iridiscencia, etc.

### **2.1.3 Aplicaciones de ETR.**

Las aplicaciones de las tierras raras son muy amplias y aumentan constantemente. Hoy en día se usan ya para producir discos duros de ordenador, equipos de sonido, catalizadores de automóviles, pilas de combustible, imanes permanentes, teléfonos móviles inteligentes, pantallas de T.V., pantallas táctiles, turbinas eólicas, paneles solares, lámparas de bajo consumo, materiales para

cerámicos, materiales ópticos, entre otros muchos objetos. Sus propiedades ópticas y magnéticas los han convertido en indispensables para la producción de casi todos los equipos modernos [20].

La imagen cada vez más nítida de la televisión se debe al Europio. El Indio, que es parte del material de la pantalla de una computadora o tableta o del teléfono celular, permite encenderlos con sólo el roce de los dedos (el famoso touch screen). La información que buscamos en internet llega a nosotros gracias a que la fibra óptica por donde viaja está pavimentada con Erblio [20].

Debido a su casi nula toxicidad las Tierras Raras también son ideales para la generación de pigmentos inorgánicos, debido a que los actuales presentan elementos como Cobalto, Cadmio, Cromo, Plomo, etc. que traen problemas medioambientales. Otro gran beneficio de las Tierras Raras es que han permitido la miniaturización de dispositivos electrónicos. Por ejemplo, hoy en día tenemos auriculares que suenan como equipos de alta fidelidad de antaño porque en su interior llevan unos diminutos y ligeros imanes de Neodimio, increíblemente potentes, que han sustituido a los de ferrita, con mayor peso [6].

Sus aplicaciones como láseres, por ejemplo, son muy amplias. Los láseres de tierras raras son excelentes fuentes de radiación monocromática de alta intensidad, coherencia y direccionalidad. Por ello se pueden usar en investigación (espectroscopia óptica, fusión láser, medicina, etc.), procesamiento de materiales (cortado, soldadura, perforado, moldeado), comunicaciones (óptica integrada, transmisión de datos a alta velocidad, comunicaciones vía satélite) y militares (detectores, blancos).

También tienen una aplicación muy importante en la industria automotriz, fabricando catalizadores que reducen eficazmente la contaminación ambiental y la fabricación de los famosos coches híbridos, entre los cuales cabe mencionar el modelo más popular, el Toyota Prius, del cual se vendieron 3 millones de unidades en el 2013, este vehículo contiene un kilogramo del súper magnético Neodimio en su motor y al menos otros 10 kilos de Lantano en sus baterías recargables. Y este solo uso representa el 35% del uso global de las Tierras Raras [6].

Las Tierras Raras también son fundamentales para los paneles solares, las bombillas de bajo consumo, las pilas de combustible, el almacenamiento de hidrógeno, etc. Si estas aplicaciones 'verdes' fueran implantadas a gran escala, lo suficiente para reducir de manera apreciable la emisión de CO<sub>2</sub>, entonces se tendría un problema para cubrir la demanda de Elementos de Tierras Raras.

#### **2.1.4 Usos de ETR.**

- ❖ Lantano: El óxido de Lantano se utiliza en la fabricación de vidrio óptico especial, en la fabricación de prismas y lentes utilizados en equipo astronómico, fotografía y de vídeo, además se utiliza para la síntesis de superconductores de alta temperatura. El uso generalizado de Lantano se encuentra en la industria de la energía nuclear, en la producción de almacenamiento de Hidrógeno, materiales termo-eléctricos, en electrónica, microscopía electrónica, etc. Una mezcla de Níquel y mischmetall [16] (es una aleación de Elementos de Tierras Raras) cuyos componentes más abundantes son el Lantano y Cerio se fabrican baterías para automóviles.

- ❖ Cerio: Se utiliza en termoeléctrica, materiales abrasivos, vidrio. El cerio aumenta la resistencia de los aceros estructurales por el dopaje, además es capaz de aumentar la conductividad eléctrica del Cobre, Aluminio, Titanio y Niobio.
  
- ❖ Praseodimio: los iones se utilizan como la luz del láser de excitación (radiación infrarroja). El óxido de Praseodimio se utiliza en la cocción del vidrio, dándole un color verde pálido.
  
- ❖ Neodimio: Una aleación de Neodimio, Hierro y Boro tiene un poder magnético 12 veces mayor que el de los imanes convencionales de Hierro. Las turbinas generadoras de energía eólica y los vehículos híbridos y eléctricos requieren de estos imanes. El óxido de Neodimio se aplica como un dieléctrico con un muy bajo coeficiente de expansión [16].
  
- ❖ Samario: se utiliza en la fabricación de materiales magnéticos, imanes permanentes, alta potencia, materiales termoeléctricos y sensores de deformación. Contribuye en la fabricación de teléfonos celulares y televisores [16].
  
- ❖ Europio: El Europio y el Terbio tienen propiedades fosforescentes y se emplean para generar las imágenes y los colores en la televisión [16]. El Terbio genera un color amarillo-verdoso mientras que el Europio produce azul. Si el Europio se mezcla con Itrio, se genera luz roja. Se usa además como un absorbente de neutrones en los reactores nucleares.



- ❖ **Terbio:** Se utiliza en la fabricación de aleaciones magneto estrictivas. Al agregar terbio al recubrimiento fluorescente de las lámparas que emiten rayos X se obtienen mejores imágenes en menor tiempo de exposición a la radiación X, que en exceso es dañina. Con el fin de dar una sensación de calidez a la luz ultravioleta de los focos ahorradores de energía, se cubre el interior de estos focos con una mezcla de Terbio y Europio [16].
  
- ❖ **Disproσιο:** Una aleación de Terbio, Hierro y Disproσιο (Terfenol-D) tiene la rara propiedad de cambiar de forma ante un campo magnético. Los imanes de Neodimio-Hierro-Boro pierden su propiedad magnética por encima de los 300°C, pero si se les agrega Disproσιο, el imán tolera temperaturas más altas. Esto lo ha hecho indispensable para turbinas y discos duros de gran desempeño [16].
  
- ❖ **Holmio:** se utiliza en la fabricación de imanes superconductores como piezas polares magnéticas para fuertes campos, materiales termoeléctricos y en la industria nuclear. Los iones de Holmio se utilizan para generar la radiación del espectro infrarrojo del láser.
  
- ❖ **Erbio:** La fibra óptica empleada para transmitir ondas luminosas que codifican información es muy eficiente aunque la señal se debilita a lo largo de grandes distancias y es necesario amplificarla. A pequeñas secciones de la fibra óptica se les pone Erbio. Al irradiar estas secciones con láser, los iones de erbio liberan esta energía como luz de la misma longitud de onda que amplifica la señal. El óxido de Erbio ha encontrado importantes aplicaciones en la energía nuclear [16].

### **2.1.5 Reservas y producción mundial de ETR.**

Aunque hay numerosas reservas de Elementos de Tierras Raras repartidas por todo el mundo, son pocas las minas donde se extraen. Para que estas sean rentables debe haber una alta concentración de estos minerales, pues es complicado separar los Elementos de Tierras Raras de otros elementos con los que se encuentran en la naturaleza. Suelen ser minas a cielo abierto y requieren mover grandes cantidades de suelo. Los ocho mayores productores de Elementos de Tierras Raras del mundo en base a datos de producción y reservas se mencionan a continuación [17]:

#### **1) China:**

Es por mucho el mayor productor de Elementos de Tierras Raras del mundo, cuya producción en 2013 se situó en 100,000 t representando el 89% de la producción mundial, país que además genera alrededor del 60% del consumo en el mundo de este recurso. Las reservas de Tierras Raras de China se estiman en 55 millones de toneladas (Mt), suponiendo cerca del 40% de la reserva total mundial. El depósito de Bayan Obo, en Mongolia Interior, que contiene 48 Mt de recursos de óxidos de Tierras Raras, se considera en la actualidad el depósito de su tipo más grande del mundo. La mina ha estado en producción desde 1957 y actualmente genera más del 70% de la producción de Tierras Raras de China.

Más del 50 % de las exportaciones de Tierras Raras chinas tiene al Japón como destino. La industria electrónica y de instrumentos de alta precisión japoneses depende fuertemente de estos suministros. La producción mundial de Europio, elemento para el cual no se conoce sustituto alguno, utilizado en la fabricación de monitores de computadoras, teléfonos inteligentes, lámparas fluorescentes, etc., está controlada por China en un 99.9 %.

## **2) Estados Unidos:**

Los Estados Unidos produjeron 4,000 toneladas (t) de Elementos de Tierras Raras en 2013 representando alrededor del 3,6% de la producción mundial. El consumo interno del país de Elementos de Tierras Raras en 2013 aumentó a 10,500 t desde las 5,770 t en 2012, convirtiéndose en el tercer mayor consumidor mundial de Elementos Tierras Raras después de China y Japón. Los Estados Unidos disponen del 9% de las reservas de Elementos de Tierras Raras del mundo, estimada en 13 Mt y cuenta con la mina Mountain Pass, con una capacidad para producir más de 15,000 toneladas de Elementos de Tierras Raras por año.

## **3) India:**

La producción de Elementos de Tierras Raras de la India fue de 2,900 t en 2013 representando aproximadamente el 2.6% de la producción mundial, con unas reservas nacionales estimadas en 3.1 Mt, lo que supone aproximadamente el 2.2% del total mundial. La empresa estatal Indian Rare Earths Limited (IREL) participa en el procesamiento a escala comercial de la arena de Monacita.

## **4) Rusia:**

Rusia produjo 2,400 t de elementos de Elementos de Tierras Raras en 2013 representando aproximadamente el 2.1% del total mundial. El consumo de Elementos de Tierras Raras anual de Rusia se estima en 1,500 t, cuya demanda se espera que alcance las 6,000 t en 2020. Se estima una reserva de 150 millones de toneladas (Mt) de reservas de Elementos de Tierras Raras que incluyen Itrio, óxido de Niobio, Escandio y Terbio.

## **5) Australia:**

La producción minera de Elementos de Tierras Raras estimada durante 2013 en Australia se situó en 2,000 t, representando alrededor del 1.8% del total mundial. Las reservas de Elementos de Tierras Raras del país se estiman en 2.1 Mt, lo que significa aproximadamente el 1.5% del total mundial.

## **6. Vietnam:**

Vietnam alcanzó una producción en 2013 de Elementos de Tierras Raras de 220 t, estimándose que ésta sea incrementada significativamente para abastecer la demanda futura de Japón (el segundo mayor consumidor de Elementos de Tierras Raras del mundo), mostrando un interés activo en la minería de Elementos de Tierras Raras y su procesamiento en un intento de reducir las importaciones desde China.

## **7) Brasil:**

La producción de Elementos de Tierras Raras de Brasil en 2013 se estimó en 140 t, disponiendo de unas reservas que se sitúan en los 22 Mt representando alrededor del 20% del total mundial.

## **8. Malasia:**

Malasia alcanzó una producción de Elementos de Tierras Raras en 2013 de 100 t, disponiendo de unas reservas estimadas en el país de 30,000 t. Los minerales de Elementos de Tierras Raras en Malasia se producen principalmente como subproductos a partir del Estaño.

## 2.2 Actínidos.

Se les denomina Actínidos a los elementos químicos que pertenecen al grupo del Actinio-Lawrencio (números atómicos 89-103), todos ellos pertenecientes al grupo III en la tabla periódica y constituyen la segunda serie de transición interna. El grupo está conformado por 15 elementos los cuales son: Actinio, Torio, Protactinio, Uranio, Neptunio, Plutonio, Americio, Curio, Berkelio, Californio, Einstenio, Fermio, Mendelevio, Nobelio y Lawrencio.

Sólo el Uranio y el Torio, y en menor medida el Actinio y el Protactinio, se encuentran en la naturaleza. El resto de los actínidos no se encuentran en estado natural debido a su gran inestabilidad sólo son obtenidos en procesos radiactivos y son denominados transuránidos [22]. En consecuencia, su existencia se debe a los estudios experimentales realizados en aparatos, denominados aceleradores de alta energía, para romper los núcleos de átomos más ligeros.

El Actinio se obtiene en pequeñas cantidades de minerales de Uranio o de forma artificial a partir de Radio. El Uranio y el Torio se obtienen de fuentes naturales [22]. El Torio se extrae de la Monacita como  $\text{ThO}_2$  y la fuente más importante de Uranio es la Pechblenda  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Los Lantánidos disponen casi exclusivamente de un número de oxidación  $3+$ , mientras que los Actínidos presentan cifras de oxidación que oscilan entre  $3+$  y  $7+$ . Este fenómeno se atribuye a que, por poseer más orbitales, los electrones se integran en la quinta capa, con lo que quedan a mayor distancia del núcleo que los de los Lantánidos, integrados en la cuarta capa. Por consiguiente, sufren una menor atracción y es más factible que participen en reacciones químicas.

### 2.2.1 Radiactividad de los Actínidos.

Existen elementos químicos que teniendo el mismo número de electrones y protones, poseen distinta cantidad de neutrones en su núcleo, es decir, presentan una pronunciada tendencia a capturar nuevos neutrones en su núcleo. A estas variedades se las denomina isótopos [15].

Los Actínidos no tienen isótopos estables, cada isótopo de un Actínido se descompone radiactivamente, lo que quiere decir que emiten radiaciones espontáneamente y se desintegran para formar elementos más estables, de menor peso y número atómico. La unidad de desintegración por radiación en el Sistema Internacional es el Becquerelio (Bq), que equivale a una desintegración por segundo [15]. En términos generales, todos los elementos que se encuentran por encima del número atómico 83, Bismuto, en la tabla periódica son radiactivos.

Existen tres tipos principales de radiaciones: la radiación beta está formada por electrones que aparecen como consecuencia de la desintegración de un neutrón, la radiación alfa que son pares de protones y neutrones en una única partícula y, por último, la radiación gamma que está compuesta por fotones que carecen de carga y de masa y proceden del ajuste de un núcleo excitado. Cuanto más inestable sea un elemento, lo que suele estar correlacionado con un mayor número atómico, más frecuente será la emisión radiactiva y, por lo tanto, más rápida su desintegración [15].

El periodo de semi-desintegración es el tiempo de vida media de un elemento radiactivo [15], que mide el preciso tiempo requerido para que la mitad de la cantidad de un isótopo desaparezca por descomposición radioactiva. Su valor oscila desde miles de años hasta pocos segundos.

La desintegración radiactiva es el fenómeno responsable de que la mayor parte de los Actínidos no se encuentren en estado natural. Si el Torio y el Uranio se hallan en la naturaleza es debido a que son los productos de desintegración de los elementos transuránidos, además de su relativamente larga vida media. La gran cantidad de calor que se registra en las desintegraciones es el fundamento que ha dado lugar al notable desarrollo de la energía nuclear.

### **2.2.2 Características del Uranio.**

El Uranio presenta un color plateado-grisáceo y número atómico 92. Tiene el mayor peso atómico de entre todos los elementos que se encuentran en la naturaleza. Es un metal muy denso, aproximadamente un 70% más denso que el plomo aunque menos denso que el Oro o el Wolframio, fuertemente electropositivo y reactivo, dúctil y maleable, pero mal conductor de electricidad. La abundancia del Uranio en la corteza terrestre es de 0.0004%, se presenta principalmente en rocas, suelos y agua (en el mar también se puede encontrar Uranio en forma de sales complejas de Uranio y carbonatos). En los seres vivos se encuentra en muy bajas concentraciones. Es considerado más abundante que el Antimonio, Berilio, Cadmio, Mercurio, Plata, Wolframio y Oro (500 veces más abundante que el Oro) y tan abundante como el Arsénico y Molibdeno. El Uranio se transforma o decae a través de una serie de elementos radiactivos diferentes, esta serie, o cadena de decaimiento, termina cuando se forma en un elemento estable no radioactivo, este elemento es el Plomo [21].

En estado natural, el Uranio está compuesto por tres isótopos radiactivos:  $^{238}\text{U}$  con el 99.2739%,  $^{235}\text{U}$  con el 0.7205% y  $^{234}\text{U}$  con el 0.0056%. El isótopo  $^{235}\text{U}$  tiene la capacidad para provocar una reacción en cadena de fisión que se

expande rápidamente, es decir, que es fisible. Para utilizar el Uranio como combustible nuclear, es necesario que el Uranio natural pase por una serie de técnicas y procesos, porque el isótopo valioso para fisiónar, es decir, el único utilizable en las centrales nucleares es el  $^{235}\text{U}$ , el porcentaje de este isótopo presente en el uranio es bajo (0.7205 %) hay que aumentar el contenido de este isótopo, por lo que el uranio es enriquecido para que la proporción de  $^{235}\text{U}$  se encuentre entre un 3 y 5% mediante procesos físicos. En la actualidad para el enriquecimiento del Uranio se utilizan dos métodos, por difusión y por centrifugación [9]. Ambos se basan en la diferencia de peso que existe entre el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ . La etapa de enriquecimiento representa aproximadamente, el 50% de los costos de fabricación del combustible nuclear y del orden del 5% del costo de la electricidad generada por los reactores nucleares.

### **2.2.3 Minerales de Uranio.**

Debido a su reactividad el Uranio no se encuentra en la naturaleza en forma pura, se encuentra en compuestos que se han formado durante la reacción con otros elementos y sustancias que se disuelven en el agua para formar un mineral, en su gran mayoría son óxidos junto a diversos carbonatos, fosfatos, arseniatos, vanadatos y silicatos; en algunos de ellos el Uranio es el principal componente, mientras que en otros sólo forma una parte muy pequeña del todo.

Se conocen más de 100 minerales uraníferos aunque existen más de 500 especies mineralógicas que contienen Uranio, pero sólo unos pocos son de interés comercial [21]. Los minerales primarios presentan color pardo oscuro o negro y son perceptiblemente pesados; los secundarios son de color amarillo, anaranjado



y verde brillantes, ocurren por lo general en masas terrosas o en polvo, ambos pueden o no, hallarse asociados.

Entre los minerales primarios de Uranio con carácter económico industrial se encuentra principalmente la Uraninita ( $\text{UO}_2$ ) o Pechblenda (amorfa), que representa la fuente principal de Uranio y es el componente esencial en casi todas las menas de ley elevada; de los minerales secundarios más comunes desde el punto de vista económico están la Carnotita  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , la Tyuyamunita  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot 5-8\text{H}_2\text{O}$ , la Torbenita  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12 \text{H}_2\text{O}$  y la Autunita  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$  [21].

#### **2.2.4 Usos y aplicaciones del Uranio.**

El elemental uso y más importante del Uranio es en el campo de la energía nuclear, como combustible para los reactores nucleares que generan calor produciendo el 17% de la electricidad obtenida en el mundo. Aunque es el principal uso, no es el único, el uranio también tiene aplicaciones en diversos campos [21]:

- Aplicaciones industriales: con fines de análisis y control de procesos.
- Aplicaciones médicas: en diagnóstico y terapia de enfermedades.
- Aplicaciones agroalimentarias: en la producción de nuevas especies, tratamientos de conservación de los alimentos, lucha contra las plagas de insectos y preparación de vacunas.
- Aplicaciones medioambientales: en la determinación de cantidades significativas de sustancias contaminantes en el entorno natural.

- Otras aplicaciones: como la datación, que emplea las propiedades de fijación del carbono-14 a los huesos, maderas o residuos orgánicos, determinando su edad cronológica.

Usos en Geofísica y Geoquímica, que aprovechan la existencia de materiales radiactivos naturales para la fijación de las fechas de los depósitos de rocas, carbón o petróleo; igualmente puede ser útil para estimar la edad de la Tierra debido al periodo de semi-desintegración del  $^{238}\text{U}$  que es de aproximadamente 4,470 millones de años y el del  $^{235}\text{U}$  que es 704 millones de años.

El Uranio como combustible generador de energía nuclear puede ser utilizado únicamente como Uranio enriquecido, porción del isótopo  $^{235}\text{U}$  entre un 3% y un 5% [19]. El Uranio natural, enriquecido o empobrecido es químicamente idéntico aunque el empobrecido es el menos radiactivo.

El Uranio empobrecido es la principal fuente de material en la producción de municiones perforantes y blindajes de alta resistencia [11]. Por su alta densidad, es utilizado en la construcción de estabilizadores para aviones, satélites artificiales y veleros; se ha utilizado como agregado para la creación de cristales de tonos verdes, en accesorios luminosos y en químicos fotográficos (nitrato de Uranio); también se utiliza como esterilización de material quirúrgico y descontaminación de alimentos. En estado metálico es usado como blanco para generar rayos X.

Recientemente se le han encontrado nuevas aplicaciones al Uranio empobrecido, la industria militar le ha dado un uso como “cabeza” de proyectiles anti-blindaje debido a su alta densidad, aunque es fuente de contaminación para la

población civil años después de ser utilizado. También puede ser usado como parte de un nuevo combustible nuclear [19].

### **2.2.5 Toxicidad del Uranio y sus efectos en los seres humanos.**

El Uranio puede ingresar al organismo por inhalación, ingesta o contacto cutáneo, siendo este último el menos dañino. La inhalación es la vía habitual de asimilación cuando el Uranio se encuentra suspendido en la atmósfera por efecto de erosión del suelo, puede tratarse de algunas presas de jales o minas en donde se haya beneficiado algún mineral de Uranio o algún otro mineral en el cual se tenga una concentración baja de Uranio. Cerca de entre el 0.76 y 5% del Uranio que se inhala pasará a la sangre a través de las vías respiratorias (nariz, boca, garganta, pulmones) [1]. Algunos compuestos de Uranio son removidos lentamente de los pulmones.

La ingesta de alimentos contaminados como hortalizas y raíces, además de beber agua con Uranio disuelto son la principal forma en que el Uranio entre al organismo. Cerca del 6% del Uranio que se ingiere pasará a la sangre a través del tubo digestivo (boca, estómago, intestinos). Los compuestos de Uranio que se disuelven en agua pasan a la sangre más fácilmente que los compuestos de Uranio poco solubles en agua. En contacto con la piel solo se absorbe una pequeña cantidad de Uranio cuando este se encuentra disuelto en agua.

La mayor parte del Uranio que se ingiere e inhala no se absorbe en el cuerpo y es eliminado en las heces. El Uranio que se absorbe abandona el cuerpo en la orina. Parte del Uranio que se inhala puede permanecer en los pulmones durante largo tiempo.

El Uranio que se absorbe se deposita a través del cuerpo; los niveles más altos se encuentran en los huesos, el hígado y los riñones. El 66% del Uranio en el cuerpo se encuentra en los huesos [1]. Puede permanecer en los huesos largo tiempo; la vida media del Uranio en los huesos es de entre 70 y 200 días (este es el tiempo que tarda la mitad del Uranio en abandonar los huesos). La mayor parte del Uranio que no está en los huesos abandona el cuerpo en 2 semanas aproximadamente [11].

Aunque no se ha detectado ningún efecto dañino por exposición a la radiación de Uranio a nivel natural, el Uranio empobrecido es un elemento potencialmente tóxico desde el punto de vista químico y radiológico se pueden dar efectos químicos dependiendo de la cantidad incorporada al organismo, de la naturaleza física y química del Uranio y la duración de la exposición, afectando el sistema renal y provocando enfermedades del hígado. Las partículas insolubles de Uranio inhalado, de entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  de tamaño, tienden a quedar retenidas en el pulmón y pueden provocar radiolesiones en ese tejido, e incluso cáncer de pulmón cuando su presencia supone una dosis de radiación suficientemente alta durante un periodo prolongado [1].

Los límites más restrictivos de Uranio disuelto en agua para consumo humano establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2011 es de 15  $\mu\text{g/litro}$ , así mismo los radio nucleídos contenidos en agua en base a un criterio de referencia de dosis anual de dos litro por día debe ser de 0.1 miliSievert (mSv). En tanto la ingesta diaria tolerable es de 0.5  $\mu\text{g/Kg}$  de peso corporal en Uranio disuelto en agua, mientras que para Uranio insoluble es de 5  $\mu\text{g /Kg}$  de peso corporal [9], dado que estos son menos dañinos para el riñón.

## CAPÍTULO III. Técnica de análisis químico y reactivo de acetilacetona.

### 3.1 Plasma acoplado por inducción (ICP).

El plasma acoplado por inducción surgió como fuente de excitación en espectroscopia de emisión atómica (OES). Este plasma es generado cuando se dirige la energía de un generador de frecuencia de radio hacia un gas apropiado, generalmente Argón, es importante que este gas sea de alta pureza debido a que las impurezas pueden interferir en la generación del plasma, el cual se genera dentro de una antorcha de cuarzo, ambos se muestran en la figura 1.

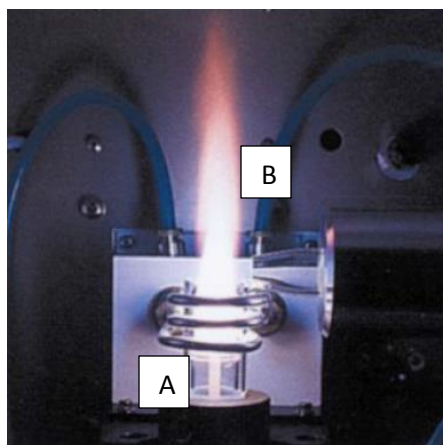


Figura 3.1. A) Antorcha y B) plasma de ICP [3].

#### 3.1.1 Generación del plasma.

El acoplamiento se produce generando un campo magnético pasando una corriente eléctrica de alta frecuencia a través de un espiral de inducción enfriado (A). Este inductor genera rápidamente un campo magnético oscilante orientado al plano vertical del espiral (B). La ionización del Argón fluyente se inicia con una chispa del espiral Tesla (C). Los iones resultantes y sus electrones asociados

interactúan con el campo magnético fluctuante, esto genera energía suficiente para ionizar átomos de argón por excitación de choque. Los electrones generados en el campo magnético son acelerados perpendicularmente hacia la antorcha. A altas velocidades, los cationes y electrones conocidos corriente turbulenta, colisionan con los átomos de argón para producir mayor ionización, lo que produce un gran aumento de temperatura, se crea un estado estable con alta densidad de electrones y se produce el plasma en la parte superior de la antorcha (D). La temperatura del plasma varía entre 6,000 - 10,000 K, una larga y bien definida cola emerge desde la parte superior de la antorcha: es así en donde se encuentran todos los átomos del analito y los iones que fueron excitados por el calor del plasma (E). Esta secuencia de generación de plasma se puede observar en la figura 3.2.

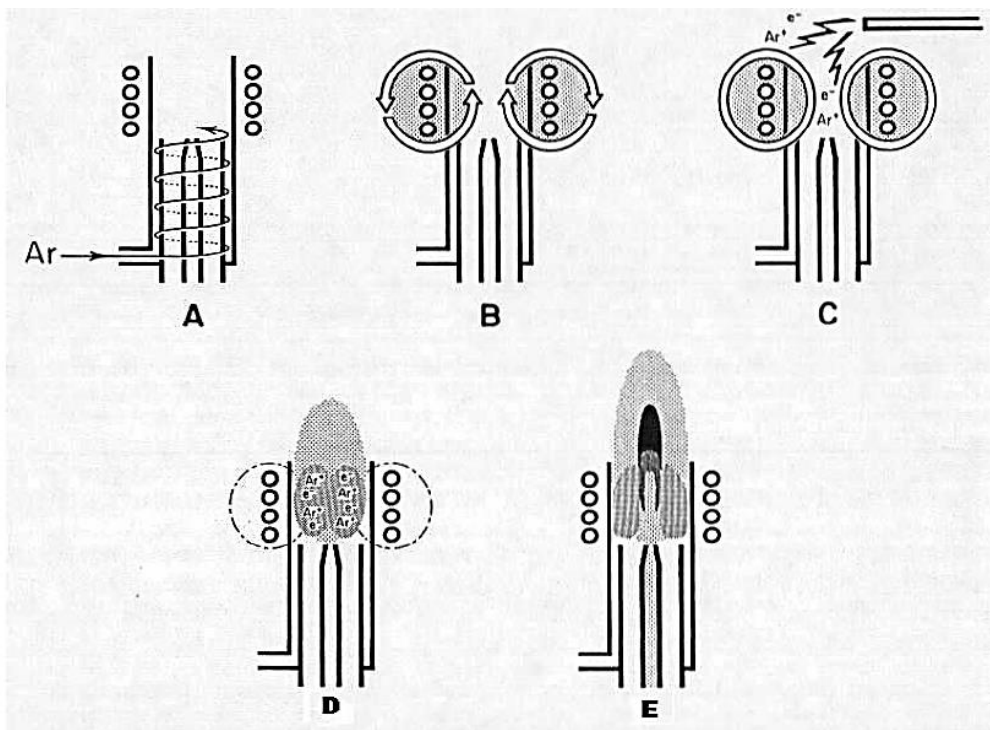


Figura 3.2. Secuencia de generación de plasma acoplado por inducción [3].

### 3.1.2 Regiones del plasma

El plasma está compuesto de diferentes regiones las cuales se pueden observar en la figura 3.3, son las siguientes:

- Zona de precalentamiento (PHZ)
- Región de inducción (IR)
- Zona de radiación inicial (IRZ)
- Zona normal de análisis (NAZ)

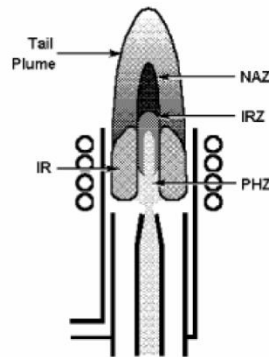


Figura 3.3. Regiones del plasma [3].

La base de la fuente del plasma es de forma toroidal, dado que la muestra acarreada por el flujo nebulizador atraviesa por el centro del plasma. La base del plasma es llamado región de inducción (IR), esta es la región en donde la energía inducida transfiere la carga al espiral para formar el plasma, y es en esta área en donde la mayor parte de luz blanca, llamada argón continuo, es emitida.

Al permitir que la muestra sea introducida a través de la región de inducción y en el centro del plasma se obtiene muchas de las cualidades analíticas del plasma por acoplamiento inductivo. Las muestras entran como líquidos y son convertidos en un aerosol muy fino dentro del nebulizador debido al flujo de argón, este mismo arrastra el analito hasta el plasma para ser ionizado.

La alta temperatura del plasma produce la desolvatación del aerosol dejando al analito en forma de partículas sólidas microscópicas, después las partículas se descomponen en moléculas individuales originándose el fenómeno de vaporización, y a su vez las moléculas se disocian en átomos (atomización). Este proceso ocurre en la zona de precalentamiento del plasma (PHZ).

Una vez que el analito ha sido desolvatado, vaporizado y atomizado, se pueden realizar dos funciones que son la excitación y la ionización; para que un átomo o ion emitan radiación, uno de sus electrones debe pasar a un nivel de mayor de energía a través del proceso de excitación, sin embargo muchos elementos requieren del proceso de ionización para poder excitar a los iones y emitir radiación. Los procesos de ionización y excitación ocurren en la zona de radiación inicial (IRZ) y en la zona análisis normal (NAZ). La zona normal de análisis es la región en donde la emisión de analito es medida.

El proceso de ionización y excitación en el plasma es el resultado del choque de los átomos del analito con los electrones. En la figura 3.4 se presenta un esquema de los procesos ocurridos en el plasma como la desolvatación, vaporización, atomización, ionización y excitación.



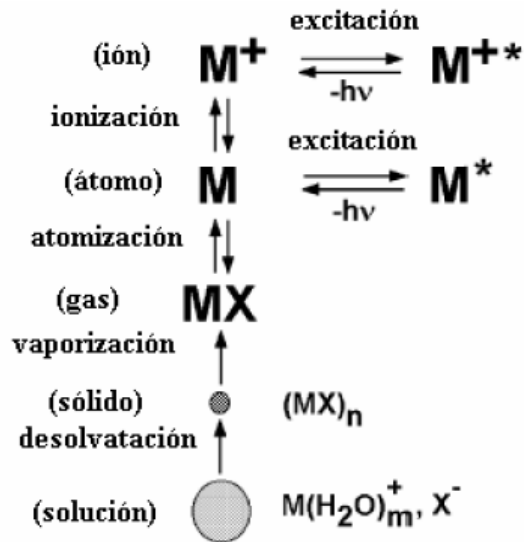


Figura 3.4. Procesos ocurridos en el plasma [3].

### 3.1.3 Ventajas del plasma ICP.

Una de las ventajas que tiene el ICP con respecto a la flama y el horno con los altos rangos de temperatura que maneja, porque mientras la flama y el horno alcanzan una temperatura máxima de 3,300 K, la temperatura del plasma es de 6,800 K como se muestra en la figura 3.5, esto permite que el proceso de vaporización, atomización, excitación e ionización sea más eficiente y tenga mayor reproducibilidad en los elementos presentes en diferentes tipos de analito. Con las altas temperaturas del ICP se reduce en gran medida las interferencias que existen en los procesos de ionización y excitación cuando se realizan por otras técnicas de análisis químico como lo es flama y horno de grafito.

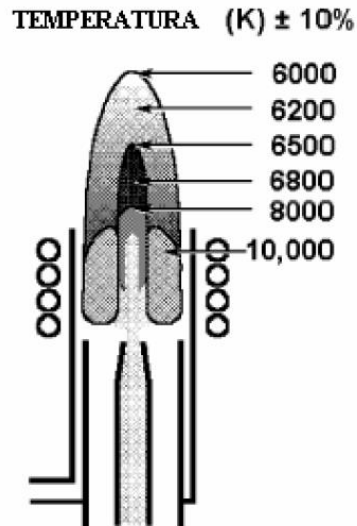


Figura 3.5. Temperatura en las regiones del plasma [3].

### 3.1.4 Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La espectroscopia de emisión atómica es un proceso en el que se mide la luz emitida por un átomo o ion en estado excitado. La emisión de luz se produce cuando una cantidad suficiente de energía, eléctrica o térmica, actúa sobre un átomo libre o ion excitado hasta un estado energéticamente inestable, cuando el átomo o ion retorna a su configuración estable o estado fundamental emite energía en forma de luz de una longitud de onda específica de cada elemento.

La espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente es una técnica que se caracteriza por ser multielemental y puede analizar la gran mayoría de todos los elementos de la tabla periódica los cuales aparecen sombreados en la figura 3.6.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figura 3.6. Elementos que pueden ser determinados por la técnica ICP-OES [3].

### 3.1.5 Curva de calibración.

Para determinar la concentración de un elemento por la técnica de ICP-OES se construye una gráfica de emisión Vs concentración, a esta gráfica se le denomina curva de calibración, la cual se constituye de una serie de soluciones del elemento de interés con determinadas concentraciones. Estas soluciones se leen en el ICP en donde se registran las cuentas de emisión para cada concentración de la curva de calibración. Finalmente a partir de los datos de emisión y concentración correspondientes se elabora la curva de calibración para cada elemento, esta curva se representa en la figura 3.7. Para conocer la concentración de una muestra el valor de emisión que se lee en el equipo de ICP se interpola en la curva de calibración para conocer la correspondiente concentración.

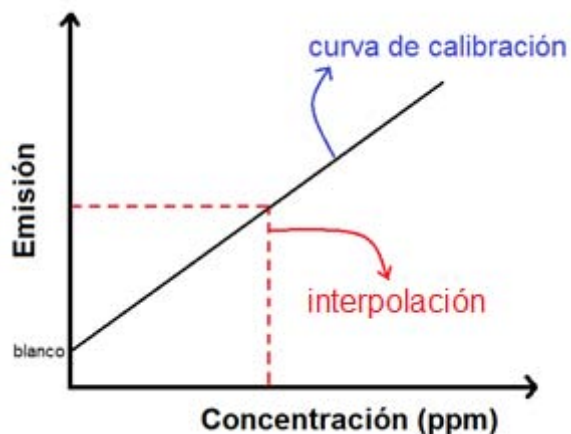


Figura 3.7. Interpolación sobre la curva de calibración.

### 3.2 Acetilacetona.

La acetilacetona ó 2,4 – pentanodiona de fórmula  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , abreviada (acac) la cual es muestra en la figura 3.8a, es un compuesto orgánico, líquido incoloro o ligeramente amarillo, que oscurece por acción de la luz, soluble en agua, alcohol, benceno y éter. Se utiliza como disolvente, aunque sus principales aplicaciones las presenta, por su carácter quelante está actúa como un ácido débil y puede perder un  $\text{H}^+$  formando el anión acetilacetonato que puede actuar como ligando uniéndose con los metales di y trivalentes, (iones de metales de transición) a través de sus dos átomos de oxígeno con los que forma compuestos de coordinación (acetilacetatonatos) [14].

### 3.2.1 Precauciones de manejo.

La manipulación del reactivo acetilacetona se debe realizar con guantes, lentes de seguridad, cubre boca y el uso de bata, todo el equipo de seguridad es indispensable debido a los síntomas agudos que causa la exposición de dicho reactivo [2]. Estos se mencionan a continuación:

- Inhalación: causa vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náusea, vómitos, ataxia y temblores.
- Contacto cutáneo: se puede absorber y causa enrojecimiento.
- Contacto con ojos: enrojecimiento y dolor.
- Ingestión: causa diarrea, náusea, vómitos, debilidad, ataxia.

Como precaución importante el acetilacetona es un reactivo inflamable por encima de 34°C, posterior a esta temperatura se forman mezclas explosivas vapor/ aire. En el rombo de seguridad posee un número 3 que indica inflamabilidad por debajo de 37°C. [2].

### 3.2.2 Molécula de acetilacetona.

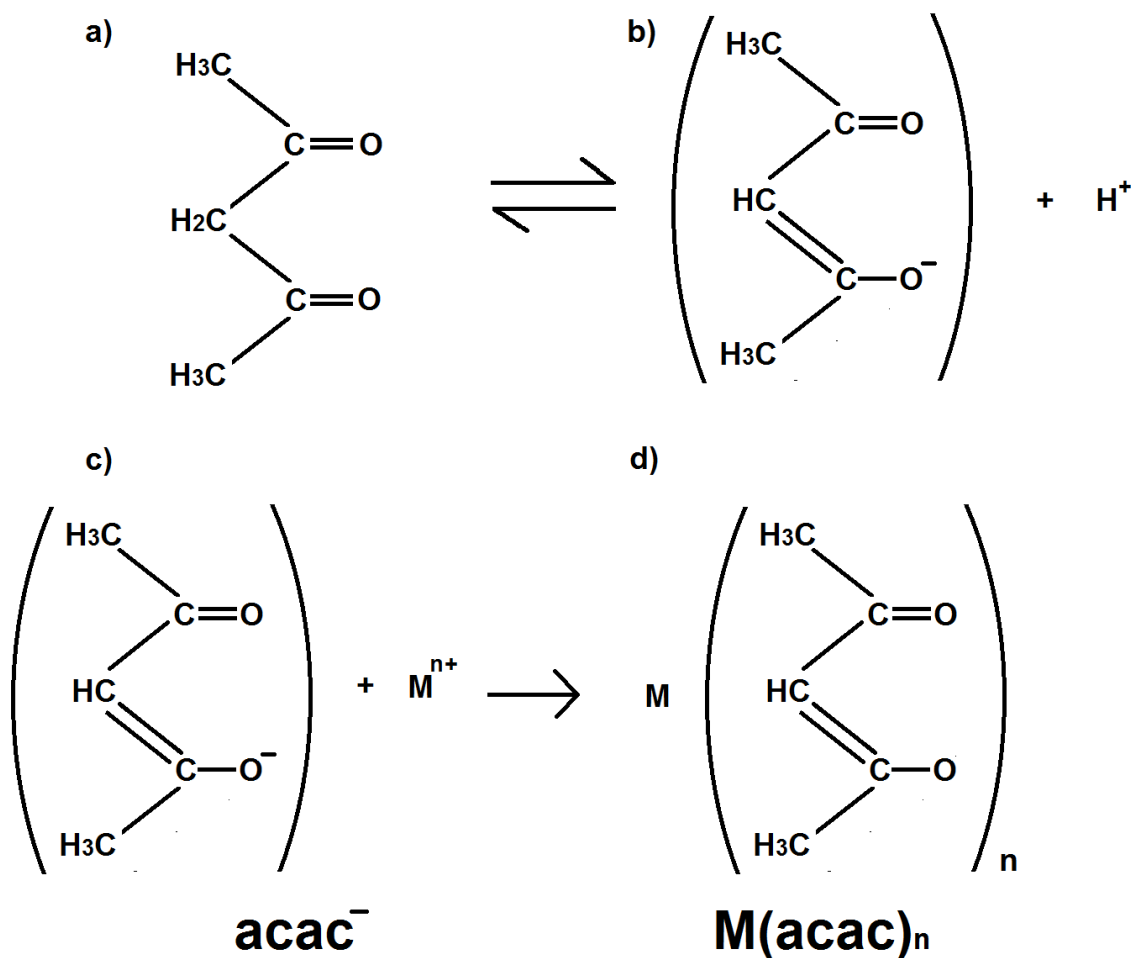


Figura 3.8. Proceso de formación del acetilacetonato con el ion metálico: a) acetilacetona, b) anión acetilacetonato, c) anión acetilacetonato + ión metálico y d) acetilacetonato del metal M [14]

## CAPÍTULO IV. Sitio de estudio.

Grupo México, Industrial Minera México S.A. de C.V. Unidad Charcas, San Luis Potosí.

La unidad de Charcas de Grupo México, se encuentra localizada a 120 kilómetros al norte de la ciudad de San Luis Potosí y a 4 km del poblado de Charcas. La Unidad está comunicada con la capital del estado por una carretera pavimentada de 130 Km. A 14 Km hacia el Sureste de la Unidad se encuentra la estación de ferrocarril denominada “Los Charcos”, la cual está conectada con la línea ferroviaria México-Laredo. Así mismo una carretera pavimentada de tercer orden entronca a 80 Km con la carretera federal No. 57 hacia el Noreste del poblado de Charcas en dirección a la Cd. de Matehuala. En la figura 4.1 se muestra la ubicación del sitio de estudio. El complejo incluye minas subterráneas en conjunto con una planta de beneficio y una presa de jales.

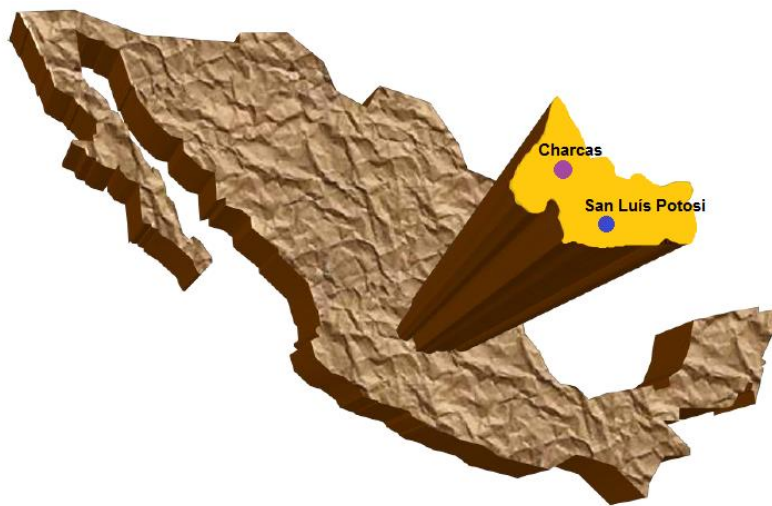


Figura 4.1. Localización de la unidad minera Charcas en San Luís Potosí.

#### 4.1 Yacimiento mineral.

En el Distrito Minero de Charcas los cuerpos mineralizados consisten de vetas y zonas de reemplazamiento (tipo skarn), siendo estos últimos los de mayor interés por su volumen. La mineralización se localiza en las unidades calcáreo-arcillosas, de las formaciones Zuloaga, Cupido y Cuesta del Cura.

La mineralogía de los yacimientos económicos como menas de beneficio del distrito corresponde al grupo de los sulfuros, constituido por Esfalerita ( $ZnS$ ), Galena ( $PbS$ ), Calcopirita ( $CuFeS_2$ ), Covelita ( $CuS$ ), Bornita ( $Cu_5FeS_4$ ) y Tetraedrita [ $(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$ ]. Como minerales de ganga se encuentra la Pirita ( $FeS_2$ ), Calcita ( $CaCO_3$ ), Danburita [ $CaB_2(SiO_4)_2$ ], Datolita [ $CaBSiO_4(OH)$ ], Cuarzo ( $SiO_2$ ) y óxidos de hierro.

En esta planta se obtienen concentrados de Calcopirita, Esfalerita y Galena por medio de flotación, dentro de este último concentrado se recuperan cantidades importantes de Plata y pequeñas cantidades de Oro. El mineral de llegada pasa por una flotación del tipo bulk donde se flotan los minerales de Calcopirita y Galena, este concentrado bulk pasa a una segunda flotación del tipo selectiva, se flota a la Galena y se deprime a la Calcopirita. Las colas de la flotación bulk pasan nuevamente por un circuito de flotación, donde se obtiene un concentrado de Esfalerita por flotación. Finalmente las colas del último banco de flotación son enviadas a la presa de jales.



## **4.2 Procesamiento de los jales.**

Los jales generados en esta planta son bombeados a un tanque de espesamiento donde son tratados con floculantes poliméricos con la finalidad de que las partículas del jal puedan ser sedimentadas en un menor tiempo, permitiendo con ello la recuperación del agua por clarificación.

El jal sedimentado es bombeado del tanque de espesamiento a la presa de jales mediante una bomba que permite hasta un 80% en peso de sólidos. El principal objetivo de bombear sólidos con ese elevado porcentaje es recuperar en el tanque de espesamiento la mayor cantidad de agua posible de forma inmediata, de lo contrario no sería posible recuperar el agua de forma inmediata si los jales se bombearan con un menor porcentaje en peso de sólidos, puesto que para recuperar el agua presente en la pulpa del jal se necesita de mucho más tiempo, además de presentar pérdidas de agua por filtración o por evaporación, corriendo además el riesgo que la presa de jales sea inestable por la formación de lodos debido a la cantidad de agua.

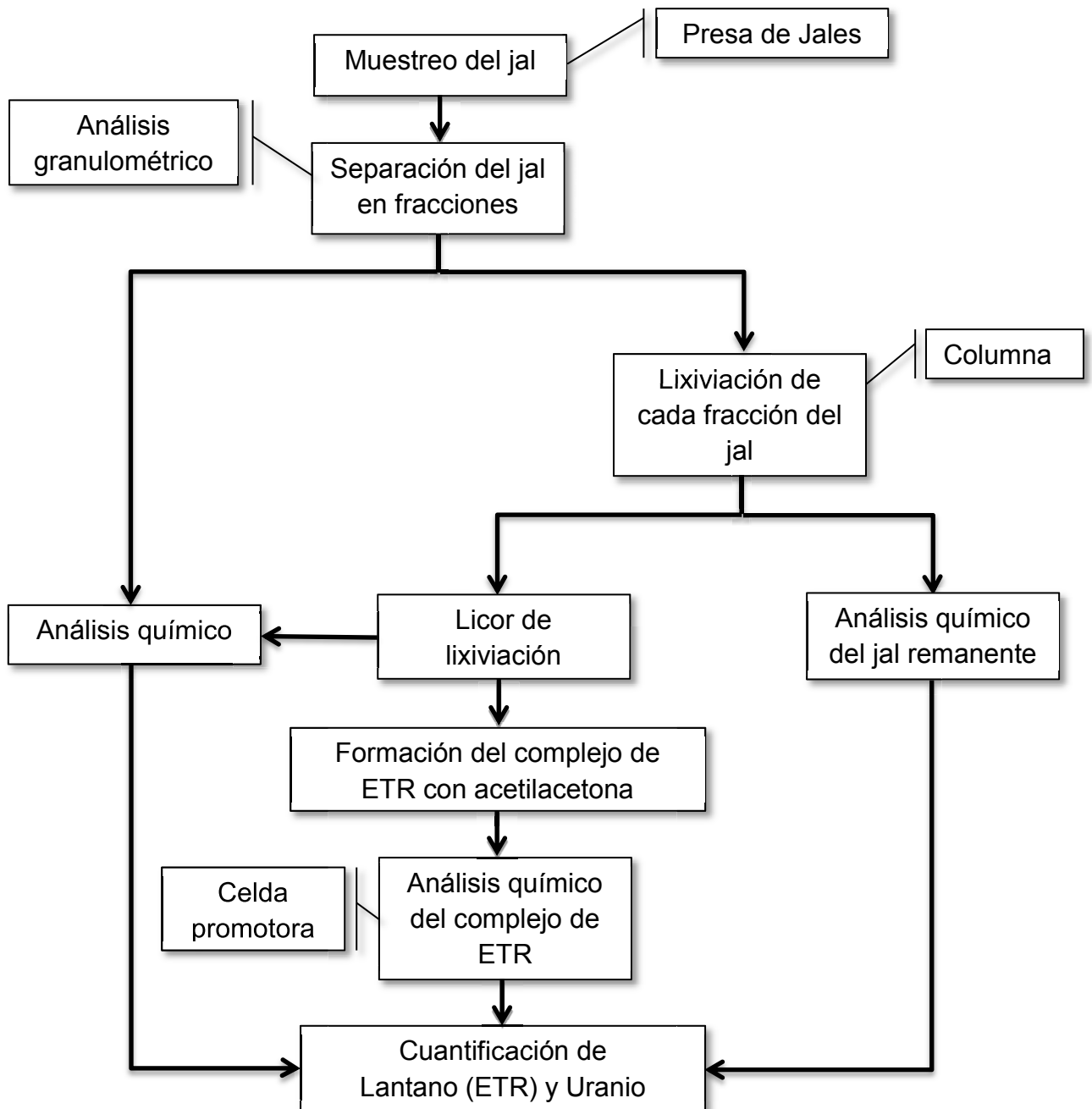
La presa de jales recibe alrededor del 60% de las colas finales, el 40% es enviado como relleno hidráulico para la mina. El agua recuperada de los jales pasa al drenaje central de recuperación, donde es llevada a tanques que suministran nuevamente el agua al proceso. La presa de jales de la unidad minera de charcas se muestra en la figura 4.2.



Figura 4.2. Presa de Jales de la unidad minera de Charcas [8]. Las dimensiones de la presa son 1.3 Km de largo (línea amarilla) por 0.7 Km de ancho (línea roja). La zona marcada con el rectángulo rojo pertenece a la zona de muestreo.

## CAPÍTULO V. Desarrollo experimental.

### 5.1 Diagrama de flujo: desarrollo experimental.



## 5.2 Muestreo del jal.

El jal en estudio proviene directamente de la presa de jales de la unidad minera en charcas San Luis Potosí. Para recabar una muestra representativa se elaboró un muestreo de una determinada zona de la presa de jales, la zona de muestreo se ilustra en la figura 4.2, las dimensiones aproximadas de la zona de muestreo son de 100 metros de largo por 45 metros de ancho. Para el muestreo de la zona antes mencionada, se tomó una muestra cada 5 metros tanto a lo largo como ancho, por tanto la zona de muestreo es dividida en forma de red cuadrangular comprendiendo un área de aproximadamente  $25 \text{ m}^2$ , cada vértice de área del dividendo se convierte en un punto de muestreo.

Para tomar la muestra del jal en cada punto de muestreo, ésta se toma a una profundidad de aproximadamente 20 cm, para ello se debe remover el jal de la superficie y tomar la muestra cuando se esté a la profundidad antes mencionada, el tamaño de la muestra en cada punto corresponde a una pala de mano totalmente llena, las dimensiones de la pala de mano se muestran en la figura 5.1. En total 180 puntos fueron muestreados en el área seleccionada de la presa de jales.

Finalmente se recolectó una muestra de aproximadamente 90 Kg de jal de todos los puntos de muestreo, para ello fue necesario transportar la muestra en botes desde la presa de jales hasta el laboratorio de muestreo de la planta de beneficio. La muestra final es homogenizada de forma manual con una pala de construcción, para ello el jal se dispersa en una superficie limpia (en el piso del laboratorio), una vez homogenizada la muestra esta es cuarteada; se divide el total de la muestra en cuatro partes y se toma sólo una de las cuatro partes para

ser nuevamente cuarteada y así consecutivamente hasta obtener una pequeña muestra representativa de la presa de jales de aproximadamente de 10 Kg.

Cabe mencionar que el muestreo se realizó durante la estancia profesional de un mes que realicé en la planta de beneficio de la unidad minera Charcas en San Luis Potosí.



Figura 5.1. Toma de muestra en la presa de jales.

### **5.3 Análisis granulométrico.**

El jal posee diversos tamaños partícula debido al proceso previo de conminución (trituration y molienda), sin embargo una vez que son depositados en la presa de jales sufren el proceso de consolidación, el cual dependiendo del tiempo de residencia se puede alterar el tamaño de partícula. Por lo anterior es necesario realizar un análisis granulométrico para conocer cuál es la distribución de tamaño de partículas que tiene en el jal después de ser depositado en la presa.

Además para los fines de estudio es importante clasificar en su totalidad el jal en determinadas fracciones de tamaño que permita conocer la distribución de elementos de tierras raras contenidos en cada una de estas fracciones.

Para realizar el análisis granulométrico, se parte midiendo el tamaño más grande de las partículas conglomerados del jal, es evidente que aun siendo conglomerados el tamaño más grande de partícula se encuentre en el intervalo de milímetros, por ello es necesario aproximar el tamaño más grande de partícula con cribas que tenga un tamaño de abertura conocido. Una pequeña cantidad del jal es pasado por diferentes mallas tomando como referencia las partículas que no pasan por la abertura de la criba. Finalmente el tamaño más grande de las partículas del jal se encuentra por encima de la malla No. 50 que es equivalente a un tamaño de abertura de  $300\ \mu\text{m}$ , a partir de este tamaño de abertura de la malla se lleva a cabo una progresión de raíz cuadrada de 2 para cálculo del tamaño de la abertura del resto de las demás mallas y finalmente completar la serie de cribas que se requieren para llevar a cabo el análisis granulométrico.

La criba de menor abertura que fue calculada y utilizada para la granulometría corresponde a la malla 325 con un tamaño de abertura de 53  $\mu\text{m}$ . Los cálculos de la progresión de raíz cuadrada de 2 se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Cálculo del tamaño de las mallas para el análisis granulométrico.

Malla usada según la progresión	Cálculo de progresión $\sqrt{2}$
Malla 50 (300 $\mu\text{m}$ )	$\frac{300 \mu\text{m}}{\sqrt{2}} = 212 \mu\text{m}$
Malla 70 (212 $\mu\text{m}$ )	$\frac{212 \mu\text{m}}{\sqrt{2}} = 150 \mu\text{m}$
Malla 100 (150 $\mu\text{m}$ )	$\frac{150 \mu\text{m}}{\sqrt{2}} = 106 \mu\text{m}$
Malla 140 (106 $\mu\text{m}$ )	$\frac{106 \mu\text{m}}{\sqrt{2}} = 75 \mu\text{m}$
Malla 200 (75 $\mu\text{m}$ )	$\frac{75 \mu\text{m}}{\sqrt{2}} = 53 \mu\text{m}$
Malla 325 (53 $\mu\text{m}$ )	

Una vez que se ha determinado la abertura de la serie de cribas son acomodadas de forma decreciente una sobre otra respecto a su tamaño de abertura al final es colocada criba denominada pan la cual no tiene ninguna abertura y conserva a las partículas más finas, la serie de cribas son colocadas en un Ro-Tap, esta máquina produce una serie de movimientos que permite que las partículas del jal debido a su tamaño de partícula puedan pasar a través de la abertura de la malla o situarse por encima de está.

Se depositan 100 g del jal dentro de la primera criba (la de mayor abertura), por un tiempo de residencia de 15 minutos. Entre cada malla se coloca un par de esferas de cerámica para evitar que la abertura de la malla de cada una de las cribas se obstruya por partículas de similar tamaño de la abertura. Transcurrido el tiempo de cribado, las cribas son separadas y la fracción del jal que se retiene en cada una de ellas es pesada para realizar los cálculos pertinentes para conocer la distribución granulométrica del jal.

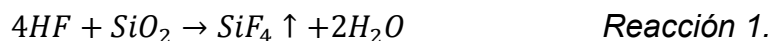
#### **5.4 Análisis químico del jal.**

Para conocer que elementos de interés se encuentran en cada una de las fracciones de tamaño en las que es separado el jal de llegada, es indispensable llevar a cabo un proceso de digestión debido a que la técnica de análisis químico empleada lo demanda. Para ello se plantea una metodología de análisis químico exclusivamente para el tipo de muestra que son los jales. Cabe mencionar que la digestión sólo se llevó a cabo para las fracciones y no para el jal de llegada debido a que se pretende analizar el jal por fracciones y no como una sola muestra.



A continuación se describe el proceso de análisis químico (digestión) que fue empleado para cada una de las fracciones del jal.

- 1) Se pesa 1 gramo de cada fracción por triplicado en una balanza analítica (figura 5.2a), para evitar pérdidas del jal en transvasar de un recipiente a otro, se pesa directamente en vasos de teflón, este tipo de vasos son indispensables para la siguiente etapa donde se inicia la digestión del jal. El teflón es un material inerte en presencia de ácido fluorhídrico (HF).
- 2) Para el inicio de la digestión del jal se añade dentro del vaso de teflón con el jal previamente pesado la cantidad de 5 mL de HF concentrado en conjunto con 20 mL de agua tipo I (agua ultra pura). En este paso se elimina la sílice contenida por medio de la formación de tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) la cual se muestra en la reacción 1, a temperatura ambiente este compuesto se evapora.



- 3) La eliminación de la sílice es cuestión de unos cuantos minutos y ello finaliza cuando termina de evaporarse el  $\text{SiF}_4$  que a simple vista se puede apreciar. Para eliminar el excedente de HF presente se calienta el vaso de teflón a una temperatura moderada para evitar quemar el vaso (aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ ) hasta evaporar toda la solución agregada y quede seco el jal. El contenido de sílice se determina por gravimetría (diferencia de peso), para ello es necesario volver a pesar el resto del jal en la misma balanza analítica trasvasando el jal a un vaso de precipitados.
- 4) Después de eliminar la sílice, el jal se encuentra en un vaso de precipitados, se inicia la segunda etapa de digestión añadiendo 10 mL de

HNO<sub>3</sub> concentrado en conjunto con 20 mL de agua tipo I (figura 5.2c). Este se calienta sobre una parrilla a una temperatura de aproximada de 70 °C y el vaso de precipitados es cubierto con plástico del tipo film estirable, este sella en su totalidad el vaso de precipitados y evitar pérdidas de solución por evaporación. Esta etapa de digestión cubre un tiempo aproximado de 8 a 12 hrs.

- 5) Posterior al digestión parcial con ácido nítrico se agrega 1 mL de HCl concentrado a la solución de HNO<sub>3</sub> con el jal, con el fin disolver por completo los sedimentos que aun estén presentes en la solución. Nuevamente se calienta el vaso bajo las mismas condiciones anterior y se mantiene en calentamiento hasta que la solución se torne transparente sin la presencia de partículas suspendidas o sedimentadas, esto tarda aproximadamente 12 hrs. Es importante señalar que la adición de HCl se debe agregar sólo en caso necesario debido a que éste causa cierta interferencia con el plasma del ICP, forma cloruros con el Argón.
  
- 6) Una vez completada la digestión de cada fracción del jal, la solución digerida es completamente transparente y se afora en un matraz de 100 mL (figura 5.2d). Finalmente es envasada y etiquetada para su posterior análisis químico mediante la técnica de ICP-OES.
  
- 7) En conjunto con la digestión de las fracciones del jal se debe preparar un blanco analítico el cual consiste en realizar todos los pasos anteriores sin colocar alguna fracción del jal. Esto es de suma importancia dado que los ácidos y la manipulación de la muestra puede arrastrar ciertas impurezas y contaminar la muestra, el error que estos puedan crear son eliminados con la lectura del blanco analítico.

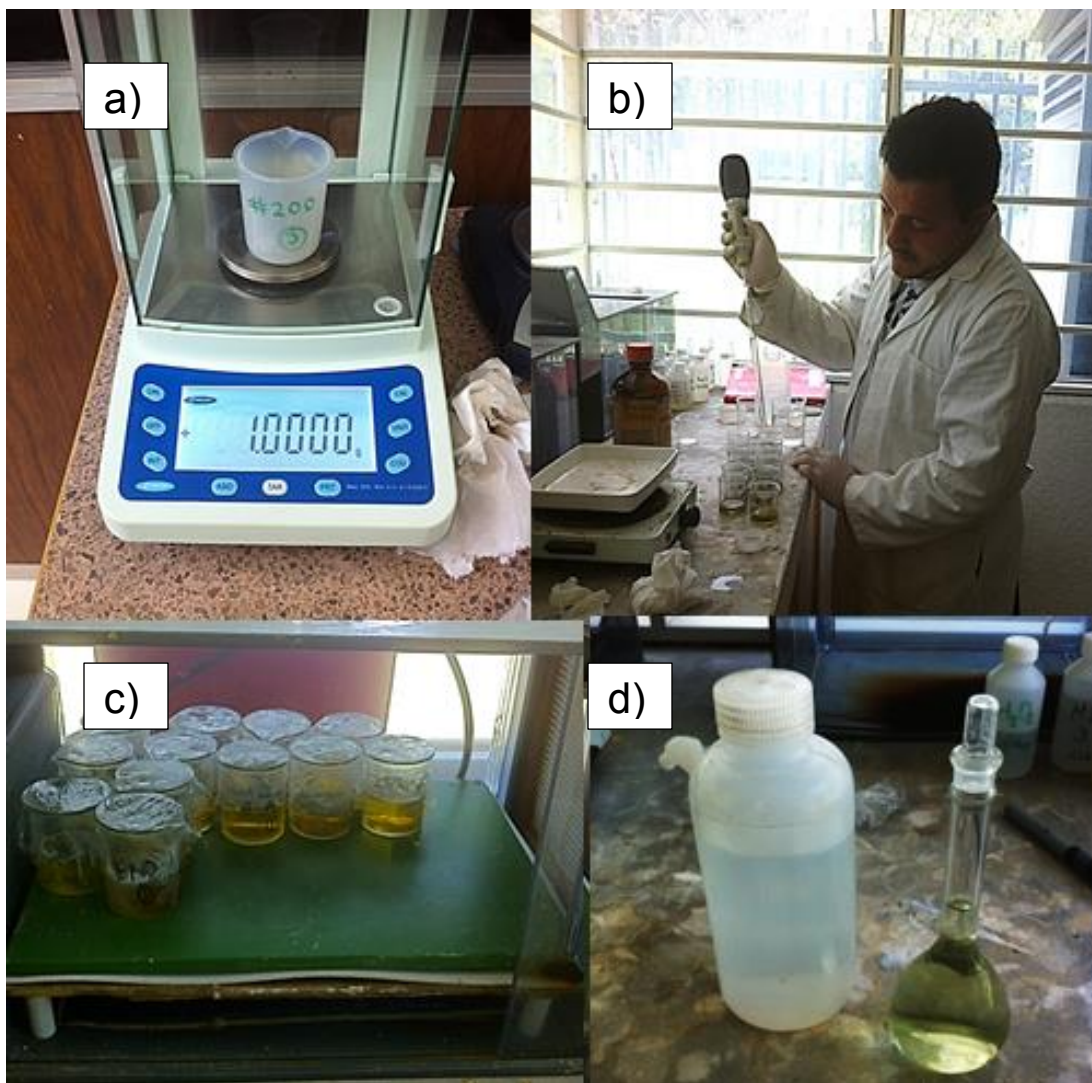
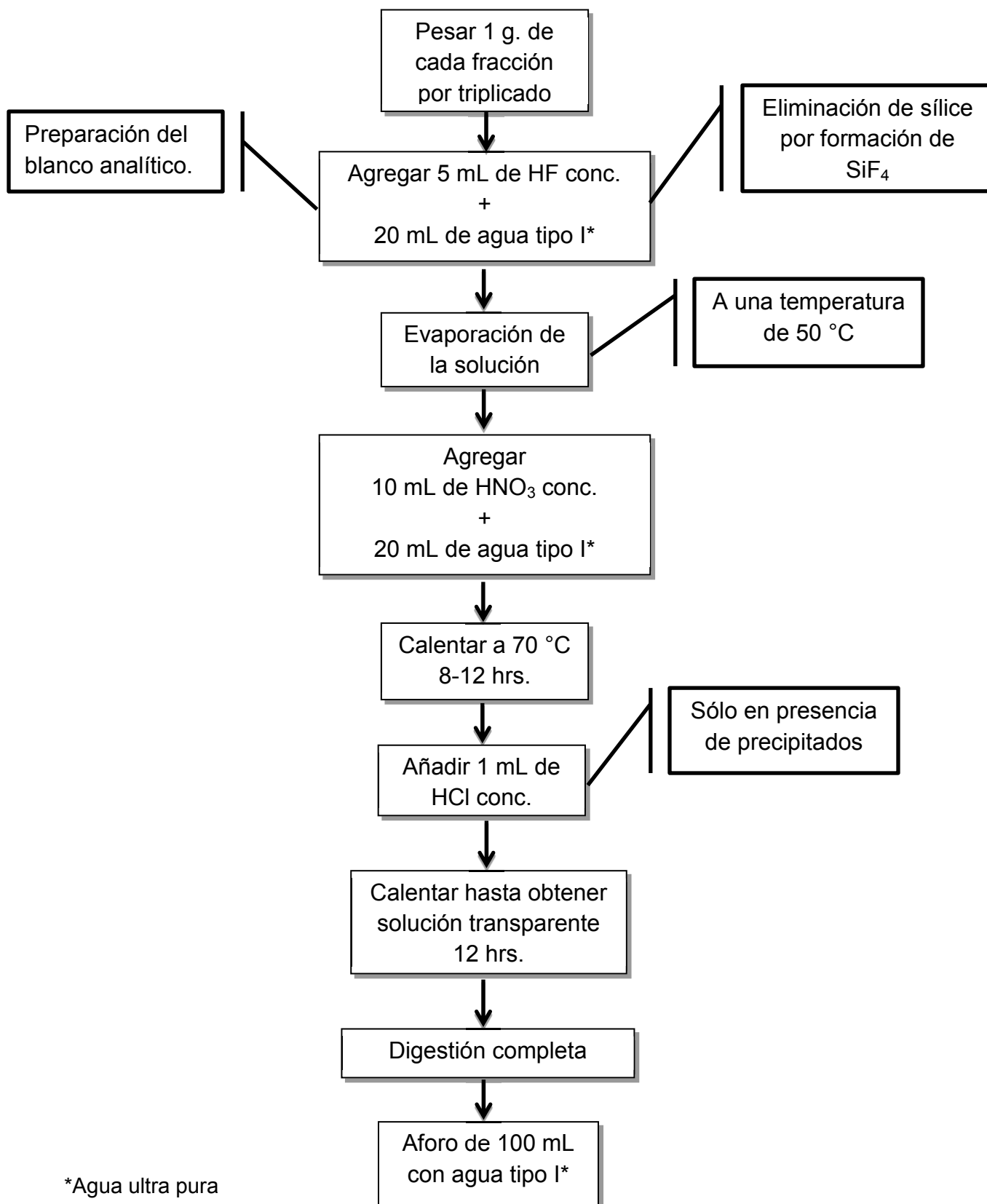


Figura 5.2 Proceso de análisis químico para cada fracción del jal: a) peso de la muestra, b) adición de ácidos a la muestra, c) digestión del jal y d) aforo a 100 mL de la muestra digerida antes de ser cuantificada en el equipo de ICP.

#### 5.4.1 Diagrama de flujo: análisis químico del jal.



\*Agua ultra pura

#### **5.4.2 Curva de Calibración.**

Antes de poder hacer el análisis por esta técnica es necesaria la preparación de una curva de calibración para cada elemento de interés, esta consiste en una serie de concentraciones determinadas por el límite de cuantificación y detección del equipo. Cada una de las concentraciones es leída en el equipo dando como resultado un determinado valor de emisión. Con los valores de concentración y de emisión se construye un gráfico que corresponde a la curva de calibración, en donde en el eje de las abscisas se colocan las concentraciones y en las ordenadas el valor correspondiente a la emisión. Cada analito es leído en el equipo y su valor de emisión es extrapolado en la curva de calibración para conocer el valor de la concentración del analito. Cuando el valor de emisión es menor al del blanco, la concentración correspondiente queda por debajo del límite de detección del equipo. Cuando el valor de emisión está por encima del valor más alto de emisión de la curva de calibración es necesaria una disolución del analito la cual permita cuantificar la concentración de este dentro del rango de concentración de la curva de calibración, la disolución de la muestra es considerada como un factor de dilución empleado para cálculos posteriores.

Para los fines de estudio e interés se preparan las curvas de calibración de los elementos Lantano (La) y Uranio (U) (figura 5.3). Las concentraciones determinadas para la preparación de cada curva son de 0.5, 1.5, 3, 6 y 12 ppm. Para la elaboración de la curva de calibración se parte de un estándar con una concentración de 1000 ppm. A partir de la concentración del estándar se hace una dilución con una concentración de 100 ppm, partiendo de este nuevo estándar se prepara el resto de las concentraciones de la curva de calibración correspondiente de cada elemento. La curva de calibración no se hace directamente del estándar de 1000 ppm debido a que se necesitaría una cantidad muy pequeña del estándar

lo cual hace muy difícil de medir con pipetas y a causa de ello se genera un error en la concentración en la curva de calibración.

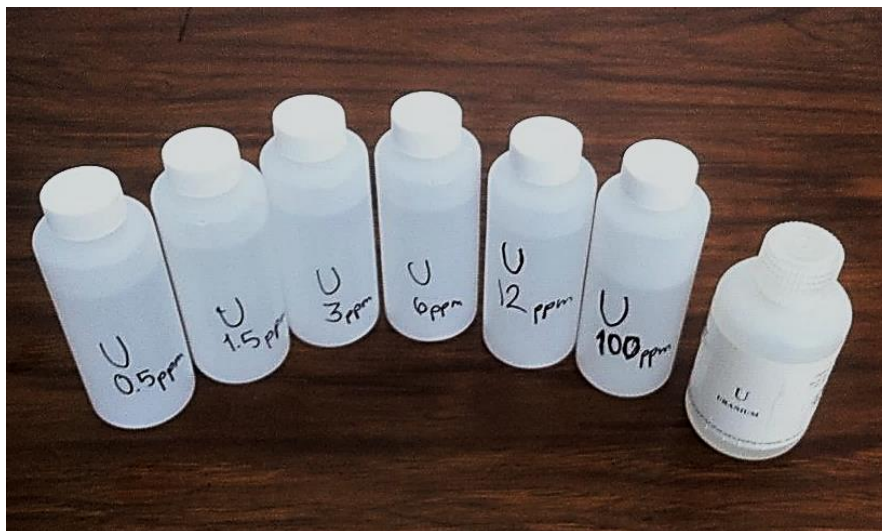


Figura 5.3. Curva de calibración para el estándar de Uranio.

A continuación se muestran los cálculos correspondientes para hacer la curva de calibración de cada elemento a partir del estándar de 100 ppm. Cabe mencionar que el mismo que se muestra fue usado para diluir una parte el estándar de 1000 ppm a 100 ppm.

El cálculo parte de esta simple igualdad entre una relación de concentración y volumen inicial con una relación de concentración y volumen final. Esta igual se muestra a continuación:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

*Ecuación 1*

Es necesario despejar el volumen 1, este es el volumen que se necesita del estándar para la preparación de la dilución que se desea.

*Despejando de ecuación 1*

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Dónde:

$C_1$ : Concentración del estándar.

$C_2$ : Concentración deseada de la curva de calibración.

$V_1$ : Volumen requerido para preparar cada concentración de la curva de calibración a partir del estándar.

$V_2$ : Volumen deseado para cada concentración de la curva de calibración.

En la siguiente memoria de cálculo se muestra el correspondiente cálculo para la elaboración del estándar de 100 ppm a partir del estándar 1000 ppm, el volumen deseado del estándar de 100 ppm es de 100 mL.

*Sustituyendo en ecuación 2.*

$$V_1 = \frac{(100 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 10 \text{ mL}$$

El volumen que se requiere para preparar el estándar de 100 ppm son 10 mL los cuales se toman del estándar de 1000 ppm, estos 10 mL de estándar se aforan a 100 mL con agua tipo I (ultra pura), el resultado de ello es el estándar

con 100 ppm del elemento de interés. Para el cálculo de la curva de calibración se muestran todos los cálculos en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Cálculo de las concentraciones de la curva de calibración a partir de una alícuota de 100 ppm.

Concentraciones de la curva de calibración (ppm).	Volumen calculado a partir de la alícuota de 100 ppm para aforar a 100 mL.
0.5	$V_1 = \frac{(0.5 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{100 \text{ ppm}} = 0.5 \text{ mL}$
1.5	$V_1 = \frac{(1.5 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{100 \text{ ppm}} = 1.5 \text{ mL}$
3	$V_1 = \frac{(3 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{100 \text{ ppm}} = 3 \text{ mL}$
6	$V_1 = \frac{(6 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{100 \text{ ppm}} = 6 \text{ mL}$
12	$V_1 = \frac{(12 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{100 \text{ ppm}} = 12 \text{ mL}$



### 5.4.3 Cuantificación elemental del jal por ICP-OES.

El análisis por ICP-OES se lleva a cabo en el equipo que se muestra en la figura 5.4. Para dar inicio al análisis químico por esta técnica es necesario realizar los siguientes pasos los cuales son necesarios y consiste en ingresar algunos datos al equipo, además se indica el momento en el que se ingresa la curva de calibración y el analito de la muestra a analizar.

- a. Se ingresa el símbolo del elemento que se desea leer.
  
- b. Se debe seleccionar dentro de una base de datos la longitud de onda que se desea medir. Una vez que esta es seleccionada se prueba con el estándar de 100 ppm correspondiente al elemento seleccionado para corroborar que a esa longitud de onda la señal no presenta ruido, en la señal se debe obtener claramente un pico bien definido, de lo contrario se elige otra longitud de onda hasta obtener una señal libre de interferencias espectrales. Esto favorece a la disminución de errores de lectura por el equipo.
  
- c. Se introducen en el sistema los datos correspondientes a las concentraciones de la curva de calibración, el número de réplicas de lectura que se desea en cada muestra y tiempo de succión de la muestra. Después se guardan los datos que se han ingresado.
  
- d. Se inicia la lectura del blanco, seguida de la lectura en orden creciente de la curva de calibración. En este paso se debe de corroborar que no se presente la caída de la curva de calibración, esto quiere decir que la señal

de emisión debe ser proporcional a al incremento de la concentración de la curva de calibración y tener una pendiente muy aproximada a 1, de lo contrario se debe repetir la lectura del blanco y de la curva de calibración o en su defecto repetir la curva de calibración para garantizar el adecuado análisis químico de cada muestra.

- e. Finalmente se inicia lectura de la muestra que se desea analizar y se obtiene la directamente el valor de emisión o bien el equipo da la concentración directa del elemento de interés, para ingresar la siguiente muestra se debe de limpiar previamente el capilar con agua tipo I y secar el capilar para evitar contaminaciones entre las muestras.



Figura 5.4. Equipo de ICP utilizado en la cuantificación elemental de las fracciones del jal. La cuantificación se elaboró en el Instituto de Geofísica, UNAM.

## 5.5 Lixiviación del jal.

En esta etapa se lixivia cada una de las fracciones del jal con un agente lixivante propuesto y consta de una mezcla de tres ácidos en la siguiente proporción, estos son los porcentaje en volumen de cada uno de ellos: 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2%  $\text{HNO}_3$  y 1%  $\text{HCl}$ . El agente lixivante propuesto consta de tres ácidos debido a que es necesario proponer un ambiente lo suficientemente ácido para poder garantizar la lixiviación de los elementos de tierras raras ETR. Aunque todos los ETR presentan formas iónicas por debajo de un  $\text{pH} = 6$  es importante garantizar el medio ácido.

La lixiviación de cada una de las fracciones del jal se llevó a cabo en columnas de vidrio, esta se muestran en la figura 5.5, en donde aproximadamente una hora es el tiempo que se necesita para recolectar 100 ml del licor generado por la lixiviación del jal en la columna, dentro de esta se encuentra una cantidad de 65 gramos de jal.

Para tener una mayor eficiencia del consumo de ácido durante la lixiviación, es necesario realizar pruebas de cinética variando la composición del agente lixivante. En el presente trabajo no se realizan dichas pruebas debido a que no se contempla el estudio hasta el momento de dicha variable del proceso.



Figura 5.5. Columnas de vidrio para el proceso de lixiviación.

## **5.5 Análisis químico del licor de lixiviación y del jal remanente.**

El licor de lixiviación que se obtiene de cada fracción del jal posee una matriz de los tres ácidos provenientes del agente lixivante del cual se hace mención de su composición química en el capítulo anterior. Para llevar a cabo el análisis químico por la técnica de ICP-OES es necesario elaborar una curva de calibración de acuerdo a la matriz del analito. En el capítulo 5.4.2 se describe el proceso de preparación de la curva de calibración partiendo de un estándar del cual su matriz está formada sólo por ácido nítrico.

Para la preparación de la curva de calibración con la misma matriz del agente lixivante es únicamente necesario aforar cada una de las disoluciones con una solución de la misma composición química del agente lixivante en vez de hacerlo sólo con agua ultra-pura (agua tipo I) como se hace en el capítulo 5.4.2, esto minimiza el error al momento de llevar a cabo el análisis por ICP-OES. Salvo el cambio de matriz de la curva de calibración para cuantificar los elementos de interés contenidos en el licor de lixiviación, el procedimiento de ensayo por la técnica de ICP-OES es la misma que se muestra en el capítulo 5.4.3.

El jal remanente corresponde al jal después de ser lixiviado, para llevar a cabo el análisis químico del jal remanente sólo es necesario retirar el jal de la columna de vidrio en la cual se llevó a cabo el proceso de lixiviación (figura 5.5), el proceso de análisis químico del jal remanente se describe en el capítulo 5.4.

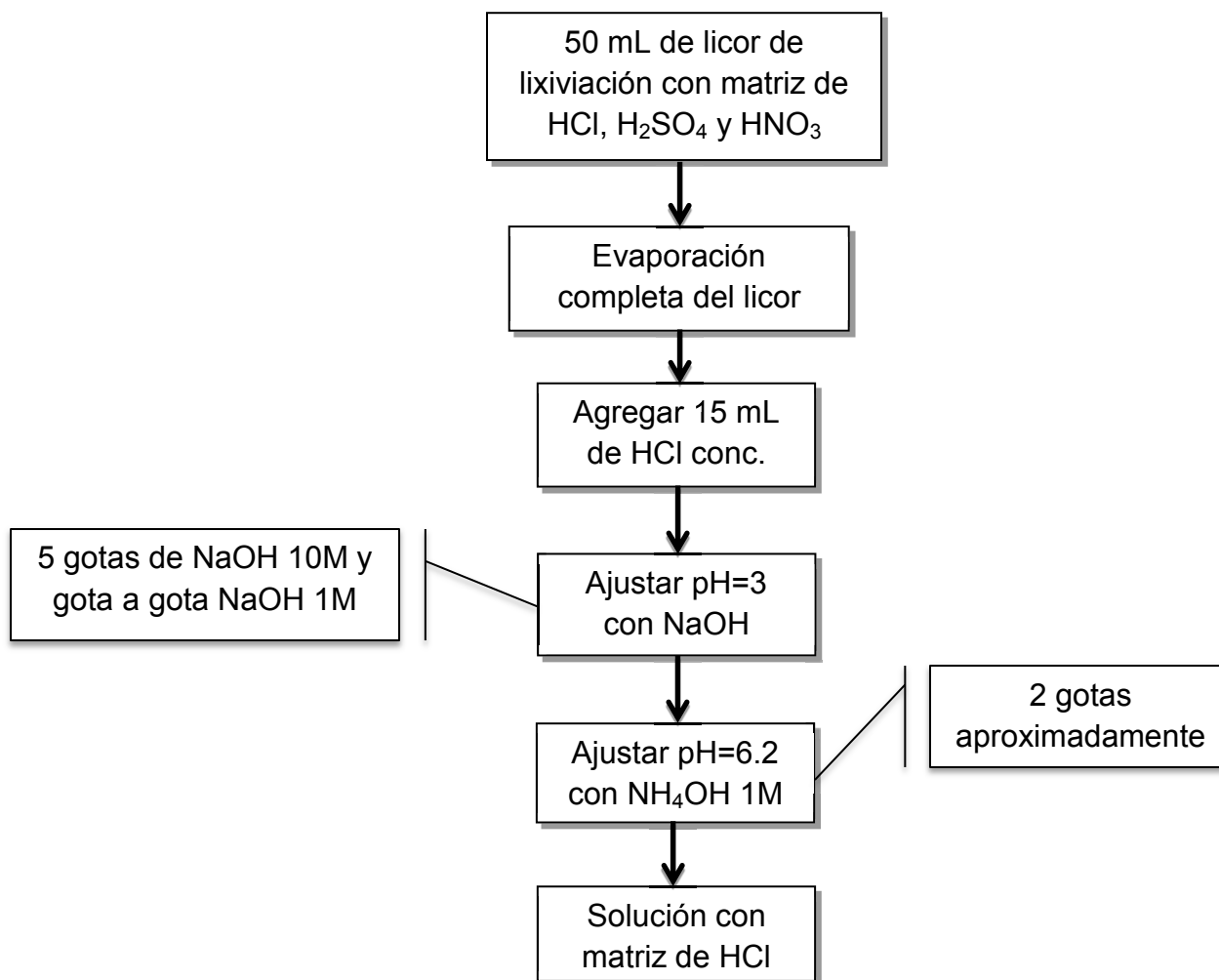
## **5.7 Formación del acetilacetionato de ETR.**

### **5.7.1 Cambio de matriz.**

Una vez obtenido el licor de lixiviación de cada una de las fracciones del jal, se toma una alícuota de 50 mL a la cual se le cambia la matriz ácida que originalmente está compuesta por el agente lixivante. Este cambio se realiza por una matriz de HCl. Para el cambio de matriz se realiza una evaporación completa de licor de lixiviación, una vez que se obtiene un precipitado totalmente seco al cual se añade un volumen de 15 mL de HCl 1M, finalmente el precipitado se encuentra en solución con una matriz de HCl. Todos los pasos anteriores se realiza en un vaso de precipitados de 100 mL.

Se ajusta el pH a un valor de 3 de la solución con la matriz de HCl. El ajuste se hace agregando 5 gotas de NaOH 10 M y gota a gota NaOH 1M con agitación y lectura de pH continúa. Cuando se alcanza el valor de pH requerido, se agregan aproximadamente 2 gotas con pipeta pasteur de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M para obtener un pH de 6.2.

### 5.7.2 Diagrama de flujo: cambio de matriz.



### 5.7.3 Precipitación del acetilacetato de ETR.

Con el reactivo acetilacetona se prepara una solución de acetilacetato de amonio de la siguiente manera [10]: se pesan 3 gramos del reactivo acetilacetona y se añade 1 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, se agita vigorosamente con una varilla de vidrio mientras se agrega  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M gota a gota hasta que desaparezcan las pequeñas gotas de acetilacetona y se obtenga una solución de color amarilla totalmente transparente que corresponde a la formación del acetilacetato de amonio.

La solución con matriz de HCl y ajuste de  $\text{pH} = 6.2$ , se transvasa a una celda promotora (Figura 5.6) en donde se agrega la solución de acetilacetato de amonio gota a gota cuidando que el valor de  $\text{pH}$  no sea superior a 6.5, para mantener el  $\text{pH}$  se ajusta con una solución de HCl 1M agregando gota a gota en conjunto con el acetilacetato de amonio. El proceso anterior se debe hacer siempre con agitación y lectura de  $\text{pH}$  continúa como se ilustra en la figura 5.7a. Es de suma importancia mantener el ajuste de  $\text{pH}$  dado que los iones contenidos en la solución pueden formar hidróxidos y no acetilacetatos. El  $\text{pH}$  crítico para formar los hidróxidos es determinado por el diagrama de pourbaix de Lantano (figura 6.10), el cual se muestra en los anexos.

Una vez que se agregado en su totalidad el acetilacetato de amonio y el  $\text{pH}$  se mantiene por debajo de 6.5, la celda promotora debe de permanecer en constante agitación durante el proceso de la formación de los acetilacetatos de ETR (figura 5.7b). El tiempo de agitación es de 24 horas [10]. La agitación juega un papel de suma importancia dentro de este proceso, debido a que promueve los fenómenos y mecanismos por los cuales se formarán los acetilacetatos, por lo que es indispensable la agitación continúa.



#### 5.7.4 Celda promotora.

La celda promotora es un vaso de precipitados de 250 mL el cual fue deformado externamente formando picos en toda la pared del vaso, la celda promotora se muestra en la figura 5.6. Los picos en la celda favorecen la interacción del medio sólido-líquido-aire. El proceso de interacción se ve favorecido por medio de la agitación continúa, de tal forma que se promueve un frente sólido que da lugar a la formación de pequeñas partículas sólidas que son desprendidas fácilmente por las corrientes líquidas provocadas por la agitación. Las partículas que son cristales formados provocan una auto-siembra lo que permite la formación de los demás cristales de acetilacetato de ETR [10]. Para validar el efecto de la celda promotora es necesario realizar la experimentación de formación de acetilacetatos con un vaso de precipitados sin modificar bajo las mismas condiciones experimentales de la celda promotora y comparar ambos resultados en cuanto a la cantidad de ETR que se encuentran en el complejo acetilacetato.

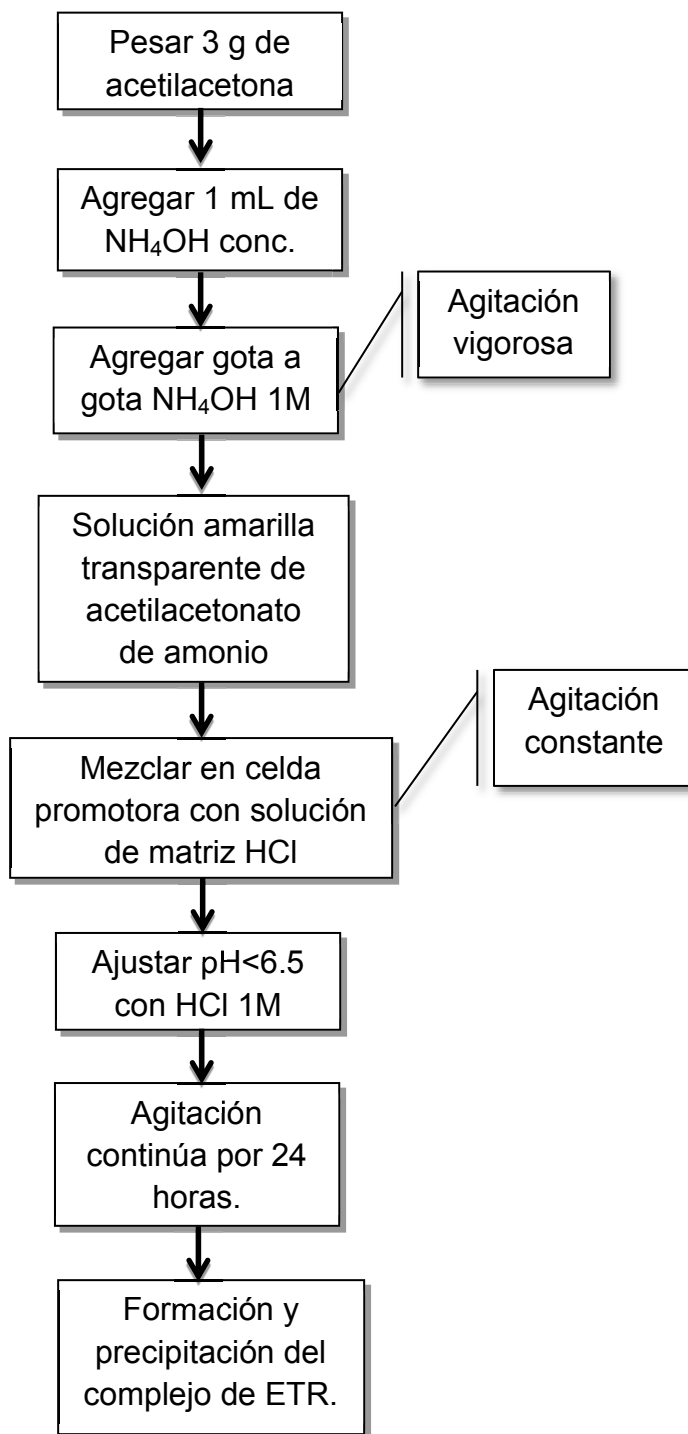


Figura 5.6. Celda promotora para la precipitación del complejo acetilacetato.



Figura 5.7. a) Ajuste de pH con agitación continua previa a la formación del acetilacetionato en celda promotora. b) Formación y precipitación del complejo de ETR en celda promotora con agitación continua.

### 5.7.5 Diagrama de flujo: precipitación del acetilacetonato de ETR.



### **5.7.6 Filtrado y secado del acetilacetonato de ETR.**

Una vez transcurrido el tiempo de formación de los acetilacetonatos en la celda promotora, la solución se filtra con vacío a través de una membrana la cual es colocada en matraz kitasato. El equipo usado en el proceso de filtración se muestra en la figura 5.8. La membrana que contiene el complejo de acetilacetonato (organometálico) es secada de una caja de petri a temperatura ambiente con la finalidad de que el complejo tenga la menor interacción con el medio ambiente y pueda ser contaminado durante el tiempo de secado que es de 24 horas. Finalmente se obtiene el complejo de acetilacetonato de Elementos de Tierras Raras el cual es un polvo muy fino de color blanco mismo que es pesado y puesto a disposición para su posterior etapa de análisis químico en donde se cuantifican los elementos de Lantano (ETR) y Uranio, el complejo de ETR se muestra en la figura 5.9.



Figura 5.8. Matraz kitasato conectado a una bomba de vacío para filtrar solución de acetilacetato.



Figura 5.9. Complejo de ETR después de ser filtrado en una membrana.

## 5.8 Análisis químico del acetilacetonato de ETR.

El polvo blanco de acetilacetonato de ETR previamente secado y pesado, es puesto dentro de un vaso de precipitados de 50 mL en donde se adiciona una cantidad de 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado en conjunto con 20 mL de agua tipo I, la solución formada es sellada con film estirable y colocada en una parrilla en donde se calienta a una temperatura de 70 °C aproximadamente. Después de un par de horas se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, una vez conseguida esta temperatura se adiciona una cantidad de 2 ml de peróxido de hidrógeno el cual genera un ambiente oxidante que rompe el complejo de acetilacetonato y lo digiere por completo. La digestión del complejo con peróxido de hidrógeno se lleva a temperatura ambiente durante un par de horas.

Finalmente se obtiene una solución sin precipitados y totalmente transparente del complejo de ETR para cada fracción del jal, esta solución se afora con agua del tipo I a un volumen de 100 mL para su posterior análisis químico por la técnica de ICP-OES. El procedimiento de análisis químico por esta técnica es el mismo que se describe en el capítulo 5.4 usando una curva de calibración con matriz de  $\text{HNO}_3$ . El blanco analítico que se emplea para la cuantificación elemental (Lantano y Uranio) del complejo, se elabora bajo las mismas condiciones de formación y análisis químico del acetilacetonato de cualquier fracción del jal.

## CAPÍTULO VI. Resultados.

### 6.1 Análisis granulométrico.

Tabla 6.1. Análisis granulométrico del jal de llegada.

Malla	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Peso (g)	%Wt	%Ac(+)	%Ac(-)
50	300	17.5	17.5	17.5	82.5
70	212	14.8	14.8	32.3	67.7
100	150	12.8	12.8	45.1	54.9
140	106	11.9	11.9	57.0	43.0
200	74	1.7	1.7	58.7	41.3
325	44	21.5	21.5	80.2	19.8
PAN	-44	19.8	19.8	100	0
TOTAL		100.0			

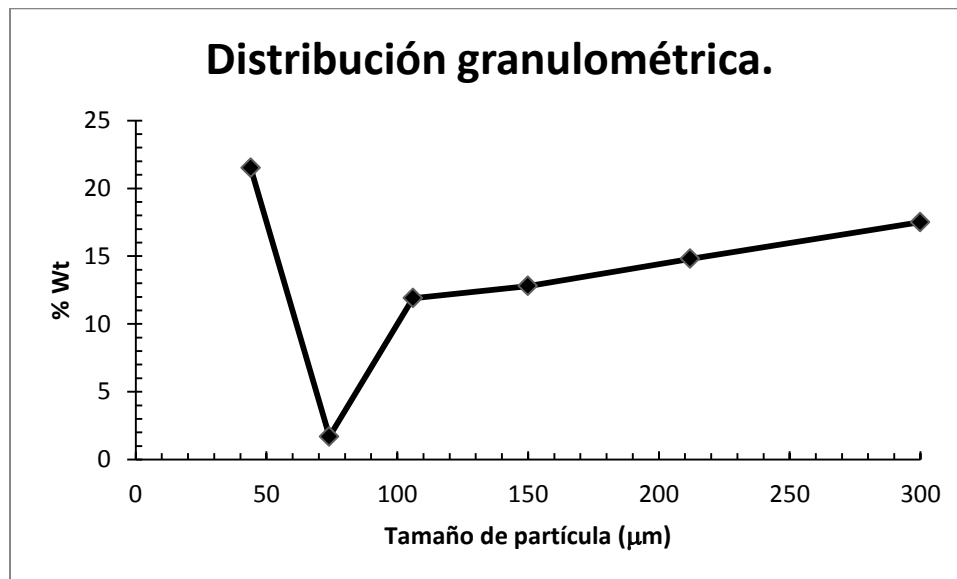


Figura 6.1. Distribución granulométrica del jal: %Wt Vs tamaño de partícula.

## 6.2 Análisis químico de Lantano.

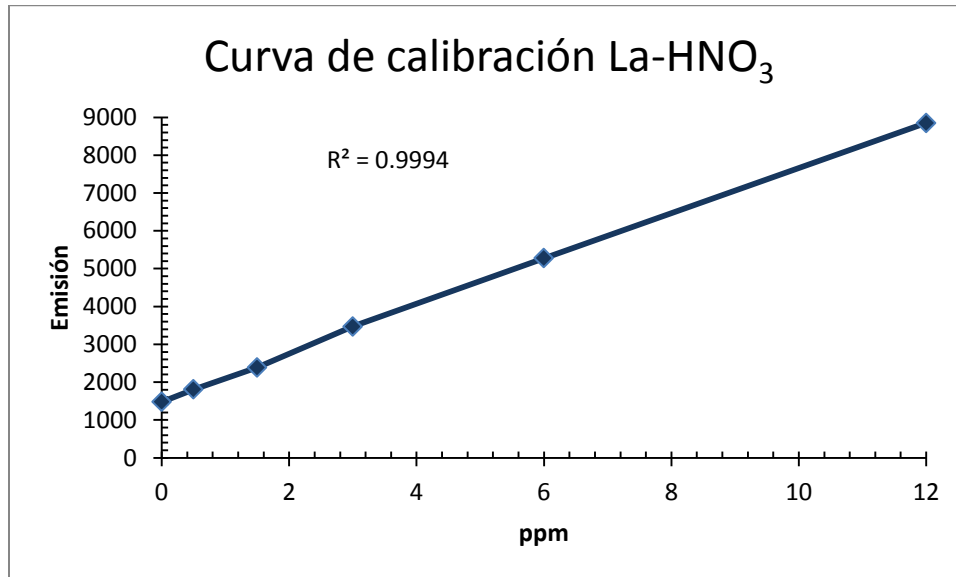


Figura 6.2. Curva de calibración de Lantano con una matriz de ácido nítrico.

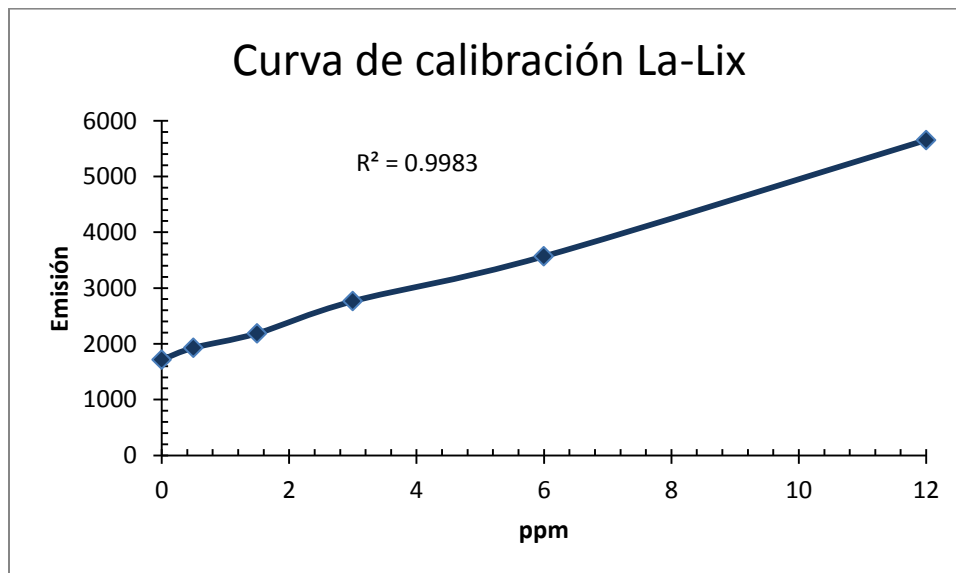


Figura 6.3. Curva de calibración de Lantano con matriz del agente lixiviante: (% v/v) 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2% HNO<sub>3</sub> Y 1% HCl.



Tabla 6.2. Análisis químico de Lantano de las fracciones iniciales del jal y del jal remanente debido al proceso de lixiviación.

<b>Fracciones iniciales del jal</b>			
<b>Fracción (malla)</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>%Wt La</b>	<b>La (ppm)</b>
<b>50</b>	1.0064	0.004	0.36 ± 0.03
<b>70</b>	1.0058	0.005	0.48 ± 0.02
<b>100</b>	1.0024	0.004	0.42 ± 0.01
<b>140</b>	1.0029	0.004	0.44 ± 0.01
<b>200</b>	1.0048	0.005	0.46 ± 0.02
<b>325</b>	1.0027	0.005	0.46 ± 0.02
<b>-325</b>	1.0025	0.005	0.46 ± 0.01

<b>Fracciones del jal remanente</b>			
<b>Fracción (malla)</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>%Wt La</b>	<b>La (ppm)</b>
<b>50</b>	1.0052	0.0001	0.01 ± 0.005
<b>70</b>	1.0025	0.0001	0.01 ± 0.005
<b>100</b>	1.0027	0.0003	0.03 ± 0.01
<b>140</b>	1.0049	0.0006	0.06 ± 0.01
<b>200</b>	1.0041	0.0005	0.05 ± 0.01
<b>325</b>	1.0056	0.0006	0.06 ± 0.01
<b>-325</b>	1.0074	0.0006	0.07 ± 0.005

LD = 0.02 ppm La

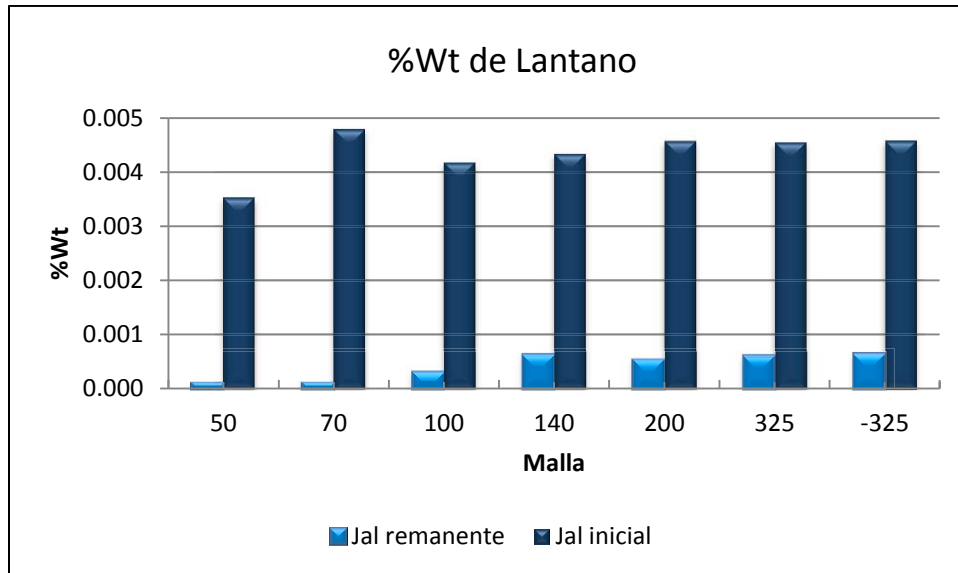


Figura 6.4. Comparación del porcentaje en peso (%Wt) de Lantano entre el jal inicial y del jal remanente debido al proceso de lixiviación.

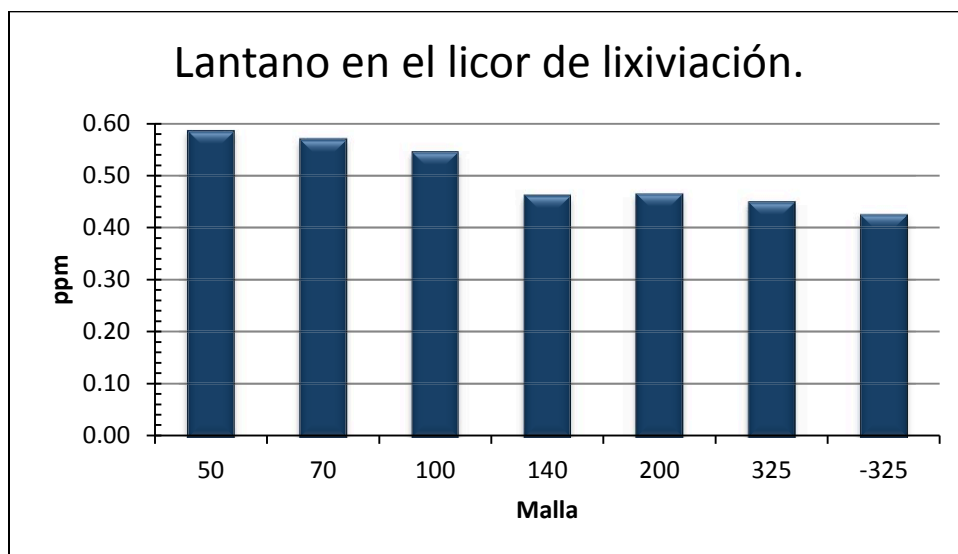


Figura 6.5. Análisis químico de Lantano en el licor de lixiviación para cada fracción del jal.

Tabla 6.3. Análisis químico de Lantano del complejo formado con acetilacetona para cada fracción del jal.

<b>Acetilacetionato de Lantano ( AcLa )</b>			
Fracción (malla)	Peso (g)	%Wt La	La ppm
50	0.0914	0.090	0.82 ± 0.02
70	0.0904	0.092	0.83 ± 0.01
100	0.0849	0.103	0.87 ± 0.01
140	0.0906	0.074	0.67 ± 0.03
200	0.0846	0.078	0.66 ± 0.02
325	0.0874	0.075	0.66 ± 0.01
-325	0.0905	0.069	0.62 ± 0.03

LD = 0.02 ppm La

### 6.3 Análisis químico de Uranio.

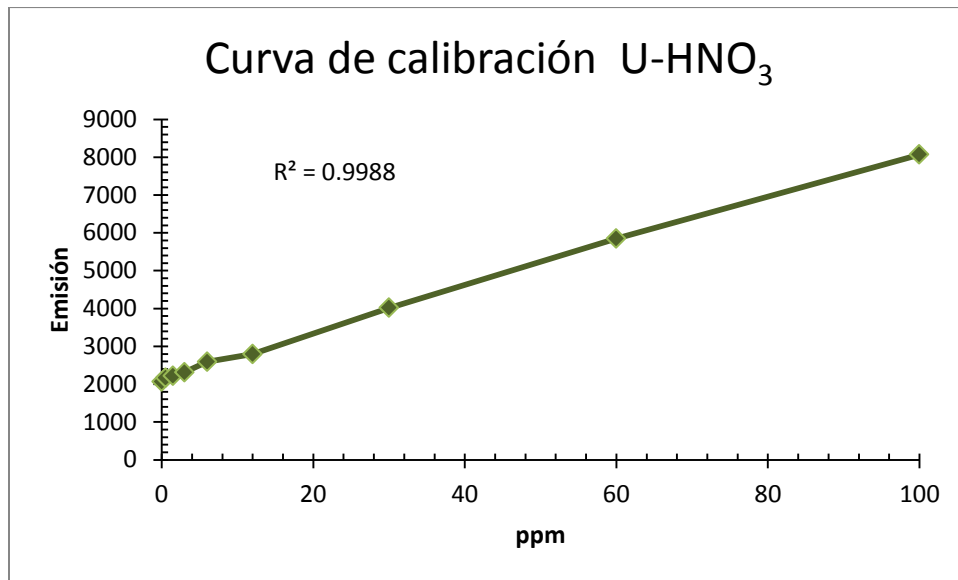


Figura 6.6. Curva de calibración de Uranio con una matriz de ácido nítrico.

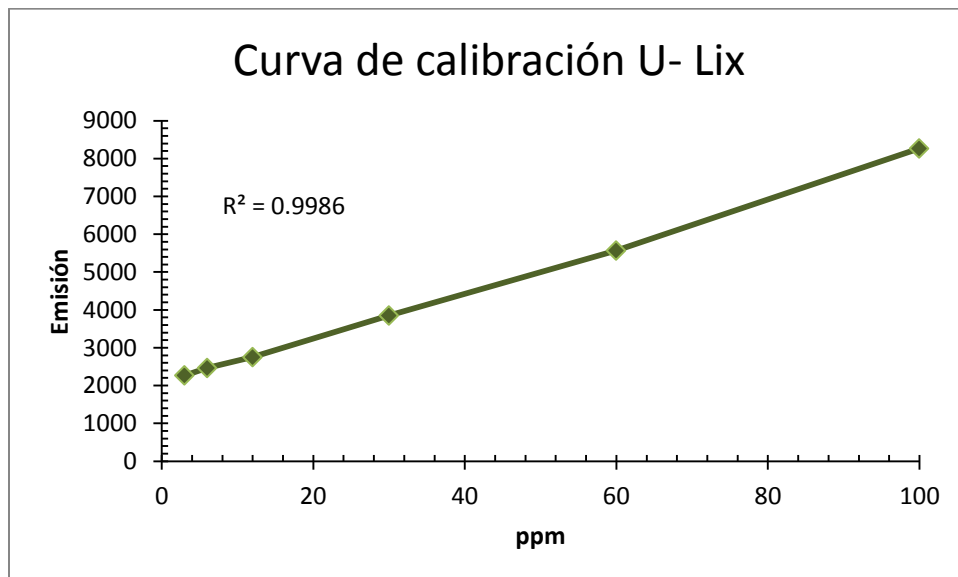


Figura 6.7. Curva de calibración de Uranio con matriz del agente lixiviante: (% v/v) 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2% HNO<sub>3</sub> Y 1% HCl

Tabla 6.4. Análisis químico de Uranio de las fracciones iniciales del jal y del jal remanente debido al proceso de lixiviación.

Fracciones iniciales del jal			
Fracción (malla)	Peso de la muestra (g)	%Wt U	U ppm
50	1.0064	18.98	1910 ± 11
70	1.0058	19.04	1915 ± 8
100	1.0024	18.61	1865 ± 12
140	1.0029	18.17	1822 ± 9
200	1.0048	17.40	1748 ± 5
325	1.0027	18.90	1895 ± 9
-325	1.0025	19.93	1998 ± 10

Fracciones del jal remanente			
Fracción (malla)	Peso de la muestra (g)	%Wt U	U ppm
50	1.0052	15.69	1577 ± 13
70	1.0025	14.57	1460 ± 9
100	1.0027	15.65	1569 ± 11
140	1.0049	15.34	1541 ± 5
200	1.0041	14.58	1464 ± 6
325	1.0056	15.94	1603 ± 8
-325	1.0074	15.86	1598 ± 9

LD = 0.1 ppm U.

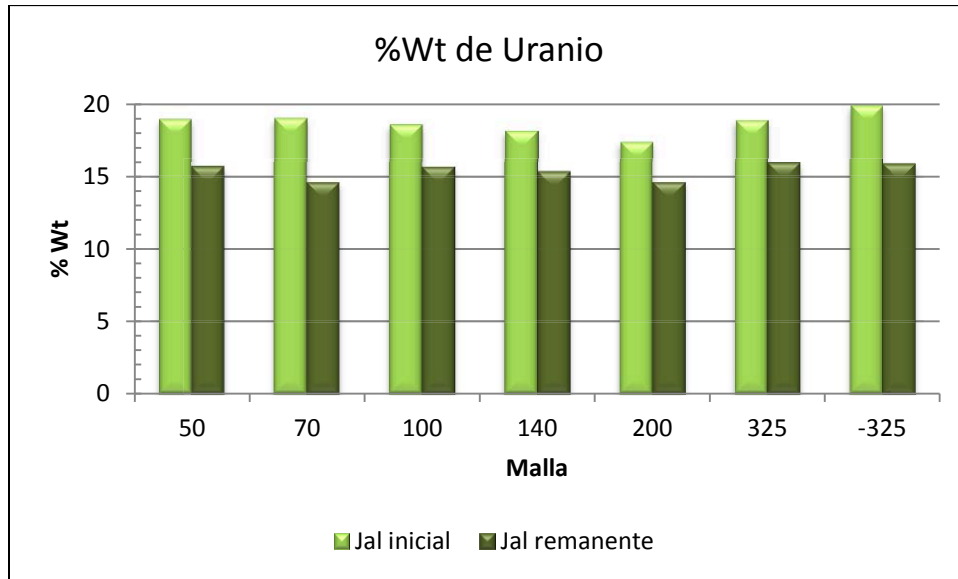


Figura 6.8. Comparación del porcentaje en peso (%Wt) de Uranio entre el jal inicial y del jal remanente debido al proceso de lixiviación.

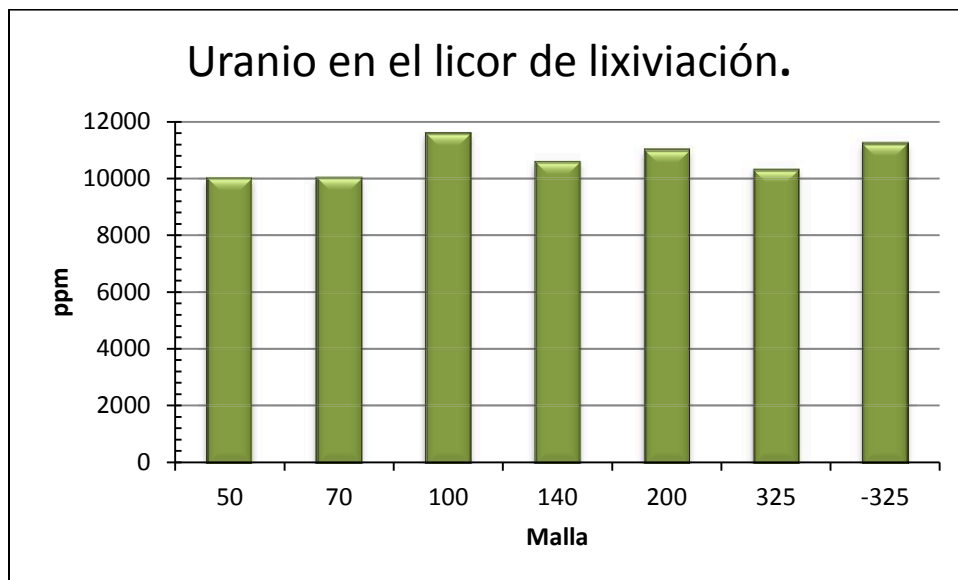


Figura 6.9. Análisis químico de Uranio en el licor de lixiviación para cada fracción del jal (10,000 ppm = 10 g/L).

Tabla 6.5. Análisis químico de Uranio del complejo formado con acetilacetona para cada fracción del jal.

Acetilacetato de Uranio (AccU)			
Fracción (malla)	Peso (g)	%Wt U	U ppm
50	0.0914	29.7	271 ± 4
70	0.0904	31.6	286 ± 6
100	0.0849	31.5	267 ± 3
140	0.0906	29.0	263 ± 5
200	0.0846	30.8	260 ± 4
325	0.0874	20.0	175 ± 2
-325	0.0905	8.6	77 ± 1

LD = 0.1 ppm U.

## **CAPÍTULO VII. Análisis de resultados.**

### **7.1 Análisis granulométrico.**

En la figura 6.1 se muestra el %Wt del jal que es retenido en cada una de las mallas. El jal está constituido en mayor proporción (17.5%Wt) por partículas muy finas correspondientes a la malla 325, el resto de las demás fracciones se constituyen en menor proporción formando una tendencia en la cual se disminuye el %Wt retenido de cada fracción conforme se disminuye el tamaño de partícula, la fracción 325 queda fuera de esta tendencia. La fracción correspondiente a la malla 200 se constituye de un mínimo porcentaje (1.7 %Wt) debido a que las partículas minerales que fueron concentradas se encuentran dentro del rango de este tamaño de partícula, por lo que la recuperación de ETR a partir de esta fracción del jal no es viable. El resto de las demás fracciones con base en el porcentaje en peso en el que se encuentran, no presentan ningún problema para ser reprocesados y recuperar los ETR.

### **7.2 Análisis químico del jal de llegada.**

Las fracciones de tamaño en las es separado el jal de llegada son analizadas químicamente por separado mediante la técnica de ICP-OES. Los elementos que se analizan son Lantano y Uranio, respectivamente se elige Lantano por ser el elemento que encabeza el grupo de los Lantánidos (ETR), mientras que el Uranio es un elemento que no se esperaba encontrar en el jal. Al ser tan inesperada la presencia de Uranio se dispone a ser analizado a la par del Lantano en todas las etapas de análisis químico que se mencionan en el desarrollo experimental (capitulo 5.1).



En la tabla 6.2 se muestra el análisis químico de Lantano para todas las fracciones iniciales del jal. Este primer análisis es muy importante debido a que se determina la presencia Elementos de Tierras Raras (Lantano) en el jal. El Lantano en el jal se encuentra distribuido en concentraciones muy similares en todas las fracciones de tamaño, esta concentración de Lantano se encuentra entre 0.36 y 0.48 ppm, como era de esperarse este elemento se encuentra en muy bajas concentraciones en todas las fracciones del jal.

El análisis químico de Uranio de todas las fracciones del jal se muestra en la tabla 6.4, este elemento se encuentra distribuido en concentraciones muy similares en todas las fracciones de tamaño, sin embargo esta concentración no se compara de ninguna manera con la del Lantano, debido a que la concentración de Uranio se encuentra entre 1748 y 1998 ppm, por tanto el Uranio se encuentra en cantidades bastante significativas en el jal constituyendo de esta forma entre el 17 y 19 % en peso en todas las fracciones del jal.

### **7.3 Análisis químico del licor de lixiviación y del jal remanente.**

El proceso de lixiviación tiene como finalidad extraer de cada fracción del jal los elementos de Tierras Raras, inicialmente se realiza el análisis químico de Lantano en cada fracción del jal, este análisis permite identificar y cuantificar en cada fracción del jal la concentración de Lantano. Después de lixiviar cada fracción se realiza el análisis químico del jal remanente, dicho análisis tiene la finalidad de cuantificar la concentración de Lantano y determinar si este elemento se logra lixiviar.

La diferencia de concentración de Lantano entre el jal inicial y el jal remanente se muestra en la figura 6.4 en donde la concentración se reporta en porcentaje en peso (%Wt), en dicha figura se observa que en todas las fracciones del jal se logra lixiviar de forma exitosa Lantano, sin embargo el %Wt de Lantano del jal remanente es mayor en las fracciones de menor tamaño mostrando una tendencia respecto a las fracciones de mayor tamaño, aunque la tendencia muestra una diferencia poco significativa se debe considerar que durante el proceso de lixiviación las fracciones de menor tamaño (malla 140, 200, 325 y -325) se logra lixiviar Lantano en menor proporción que en las fracciones mayor tamaño (malla 50, 70 y 100).

La concentración (ppm) de Lantano del licor de lixiviación correspondiente a cada fracción del jal se muestra en la figura 6.5, en dicha figura se corrobora la lixiviación de Lantano de todas las fracciones del jal además de observar la tendencia que forma la concentración de Lantano respecto al tamaño de partícula, conforme se disminuye el tamaño de partícula disminuye de forma significativa la concentración de Lantano, esta tendencia tan marcada se atribuye al tamaño de partícula, esto quiere decir que a un menor tamaño de partícula se tiene una menor cantidad de huecos por donde el agente lixivante (mezcla de ácidos) puede fluir libremente hasta el fondo de la columna, permitiendo que una pequeña parte del ácido que ha lixiviado Lantano quede atrapado en el jal remanente o que el ácido no interactúe con una parte del jal impidiendo que se lixivie una mayor cantidad de Lantano en la columna, con ello se explica la concentración de Lantano en el jal remanente que se muestra en la figura 6.4 en donde la concentración (%Wt) de Lantano es mayor en las fracciones de menor tamaño de partícula. Debido a que el Lantano se encuentra en cantidades muy pequeñas en las fracciones del jal, el tamaño de partícula es una variable a considerar al momento de lixiviar Lantano (ETR) en determinadas fracciones del jal.

Además de cuantificar Lantano también se cuantifica Uranio tanto del jal remanente como del licor de lixiviación, la diferencia de concentración (%Wt) de Uranio entre el jal inicial y el jal remanente se muestra en la figura 6.8, en donde al parecer sólo se lixivia entre el 3 y 4 %Wt del Uranio que se encuentra inicialmente en las fracciones del jal dejando con ello una cantidad importante de Uranio en el jal remante de entre el 14 y 15 %Wt, por tanto solo se extrae una pequeña parte del Uranio total presente en cada fracción del jal y con ello el proceso de lixiviación propuesto no es el adecuado para extraer en su totalidad el Uranio de las fracciones del jal.

La concentración de Uranio (ppm) del licor de lixiviación correspondiente a cada fracción del jal se encuentra por encima de 10,000 ppm que es equivalente a 10 g/L de Uranio en solución, este análisis químico se muestra en la figura 6.9. La concentración de Uranio en el licor de lixiviación no permite hasta el momento beneficiar a este elemento, debido a que a nivel industrial las concentraciones de Uranio en solución rondan entre 20 y 40 g/L, sin embargo se pueden modificar las condiciones del proceso de lixiviación del jal para extraer un mayor %Wt de Uranio y hacer rentable el beneficio de este elemento a partir de la presa de jales en estudio.

Las condiciones de lixiviación que se plantean en la metodología propuesta permiten lixiviar de forma exitosa Lantano (ETR) y no así Uranio, por tanto este último elemento es considerado un contaminante y no un elemento que pueda ser beneficiado bajo las condiciones de lixiviación propuestas.

#### 7.4 Análisis químico del Acetilacetato.

El acetilacetato que se forma por precipitación en la celda promotora se analiza por la técnica de ICP-OES para los elementos de Lantano y Uranio, los resultados obtenidos de estos dos elementos se muestran en la tabla 6.3 y tabla 6.5 respectivamente, en donde se muestra el %Wt que cada uno de estos elementos constituye respecto peso total del acetilacetato formado a partir del licor de lixiviación de cada fracción del jal.

En todas las fracciones del jal se hace posible la recuperación de Lantano (ETR) a través de la formación del complejo con acetilacetona, sin embargo la formación del acetilacetato de Lantano (AcclLa) no se forma en el mismo porcentaje en peso (%Wt) en todas las fracciones. En las fracciones de mayor tamaño (malla 50, 70 y 100) se encuentra el mayor porcentaje en peso de Lantano en el acetilacetato, 0.1%Wt de Lantano en la fracción (malla) 100 y 0.09 %Wt Lantano en las fracciones (malla) 50 y 70. El %Wt de Lantano del resto de las fracciones se muestra en la tabla 6.3. Por tanto la obtención de Lantano a partir del jal en estudio tiene mayores resultados selectivamente en las fracciones de mayor tamaño debido a que el licor de lixiviación que se emplea para la formación del complejo contiene una mayor concentración de Lantano (figura 6.5) respecto a las fracciones de menor tamaño de partícula, por lo que no es necesario procesar todo el jal para obtener Lantano (ETR) a partir de la solución lixiviada de cada fracción del jal.

Inesperadamente el análisis químico del acetilacetato muestra que se forma el complejo de Uranio en cantidades considerablemente significativas del por ciento en peso (%Wt) de este elemento en la mayoría de las fracciones, dichos porcentajes se muestran en la tabla 6.5 en donde se muestra que las fracciones

de menor tamaño (malla 325 y -325) se recupera el menor %Wt de Uranio, el resto de las fracciones se obtiene entre el 29 y 30 %Wt de Uranio en el acetilacetato.

Por tanto la recuperación de Uranio a partir de la formación del complejo con acetilacetona, es otra forma de recuperar a este elemento que se encuentra en solución. En la actualidad se concentra Uranio por medio de resinas intercambio iónico, a partir de la solución rica en Uranio se puede recuperar a este elemento a través de la formación del complejo de acetilacetato de Uranio, de esta forma se puede implementar la formación de dicho complejo en alguna de las etapas de obtención de Uranio o incluso para eliminar a este elemento de alguna solución.

## **7.5 Contaminación por Uranio.**

El Lantano (ETR) presente en el jal es un elemento de gran valor e interés económico dadas las diversas aplicaciones que hoy en día se desarrollan. En cambio el Uranio que se encuentra en el jal no representa hasta el momento algún interés económico, más bien es un contaminante que se encuentra expuesto al medio ambiente en la presa de jales.

Además de Uranio también se encuentra plomo en el jal (Anexos tabla 6.7), ambos presentes como un contaminante, sin embargo, dadas las cantidades de Uranio que se encuentra en el jal, este se convierte en el principal contaminante. En la tabla 6.6 se muestra por qué el Uranio y el Plomo [7] son un contaminante nocivo para el ser humano. La principal razón por la que sólo estos dos elementos se muestran en la tabla es debido a que comparten gran similitud en las enfermedades que pueden generar.

El Uranio presente en el jal se podría lixiviar si la presa de jales tuviera las condiciones ácidas generadas por la presencia del DAM y contaminar de esta forma los mantos acuíferos aledaños por percolación en el subsuelo, haciendo llegar a este elemento al ser humano por medio de la ingesta de agua contaminada. Además otra posible vía de contaminación de Uranio es la dispersión de partículas en el aire que se genera por la erosión de la presa de jales, dado que el Uranio se encuentra en cantidades importantes en fracciones de tamaño muy finas, como lo son las mallas 325 y -325 es una vía de contaminación que se debe considerar.

Dadas las concentraciones de Uranio y Plomo presentes en el jal, éstos son un riesgo para la salud humana, dadas las similitudes entre la toxicidad y los síntomas que se presentan entre estos dos elementos, la alta concentración de Uranio da pie a que se considere a este elemento como el responsable directo y no al Plomo de los posibles casos de intoxicación por metales pesados que se presenten en la población que habita en torno a la cercanía de la presa de jales.

Hasta el momento el contenido de Uranio presente en el jal es un potencial peligro de contaminación y es prudente investigar más a fondo si la población está siendo intoxicada por Uranio, con el propósito de saber si es necesario realizar una eliminación de este elemento de los jales o tener una mejor disposición de éstos en el medio ambiente, de tal forma que este elemento no sea un contaminante para la población.

Tabla 6.6. Efecto en la salud y vías de contaminación en el ser humano.

	Uranio	Plomo
Vías de contaminación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhalación: Partículas dispersas en el aire debido a la erosión del suelo contaminado.</li> <li>• Ingesta: Uranio disuelto en el agua y alimentos contaminados.</li> <li>• Contacto cutáneo: Absorción de uranio sólo si está disuelto en agua y a través de heridas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhalación: Polvo, humo y vapores debido a la contaminación generada por la industria y mala disposición y uso de diversos productos que contienen Plomo.</li> <li>• Ingesta: Plomo contenido en pinturas, juguetes y demás objetos que están en contacto con la boca.</li> <li>• Contacto cutáneo: Absorción de Plomo por derivados orgánicos y a través de heridas.</li> </ul>
Órganos en los que se deposita	El Uranio que se absorbe se encuentra en los huesos, el hígado y los riñones.	El Plomo que se absorbe en el cuerpo se encuentra en huesos, hígado, riñones, uñas y cabello.
Efectos sobre la salud	Insuficiencia renal, genera enfermedades en el hígado y en determinados casos genera cáncer en pulmones.	Insuficiencia renal, altera el desarrollo óseo, problemas gastrointestinales, sistema nervioso, entre otros.

## **CAPÍTULO VIII. Conclusiones.**

- Con base en los resultados obtenidos el reactivo de acetilacetona forma complejos con los iones de Lantano (ETR) y Uranio que se encuentran en la solución lixiviada. Por tanto el acetilacetona es un reactivo viable para la formación de complejos con estos elementos.
- Es posible obtener un concentrado con 0.1 %Wt de Lantano a partir de la formación del complejo de acetilacetonato, el cual permite recuperar a este elemento a partir de la lixiviación de las fracciones de mayor tamaño, las cuales contienen en promedio 0.004 %Wt de Lantano. Por lo tanto no es necesario reprocesar todo el jal para obtener un concentrado de este Elemento de Tierra Rara.
- Los Lantánidos poseen propiedades físicas y químicas muy similares por lo cual la metodología propuesta se puede emplear para obtener cualquier Elemento de Tierra Rara presente en el jal de estudio.
- El jal en estudio contiene una cantidad importante de Uranio, 18%Wt, lo cual era inesperado, sin embargo la formación del complejo de acetilacetonato contiene 30 %Wt de Uranio, lo que permite recuperar el Uranio presente en el licor de lixiviación de la mayor parte de las fracciones del jal.
- En el presente trabajo se propone una metodología para reprocesar los jales en base al incentivo económico que representa la obtención de ETR, con ello los jales constituyen una materia prima y no un desecho, además el reprocesamiento del jal permite eliminar elementos contaminantes como el Uranio y tener una mejor disposición de los jales en el medio ambiente.



## Bibliografía.

- [1] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2014 “Salud publica uranio” Internet: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs-150.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs-150.html). (consulta 15/07/15).
- [2] Acetilacetona Reactivo, “hoja de seguridad” Internet: [http://www.icv.csic.es-/prevencion/Documentos/productos/acetil\\_acetona0533.pdf](http://www.icv.csic.es-/prevencion/Documentos/productos/acetil_acetona0533.pdf). (consulta 16/07/15).
- [3] Cano Vega Miriam Elba, 2007 “Análisis de elementos residuales depositados en la mano después de disparar un arma de fuego usando Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente” Tesis. Internet: <http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/7101/CANO-.pdf?sequence=1>. (consulta 03/04/15).
- [4] Cortinas de Nava Cristina, 2007 “Manejo Ambiental de los relaves o jales mineros” Instituto Nacional de Ecología. Internet: <http://www2.inecc.gob-mx/publicaciones/gacetetas/155/cortinas.html>. (consulta 02/04/15).
- [5] De la Hoz Mauro, 2012. “*Las tierras raras: elementos clave del siglo XXI*” Artículo. Internet: [www.unsa.edu.ar/ibigeo/images/PDFs/N5/tierras\\_raras-.pdf](http://www.unsa.edu.ar/ibigeo/images/PDFs/N5/tierras_raras-.pdf). (consulta 20/07/15).
- [6] De la Rosa Antonio, 2014 “Los metales de tierras raras, el nuevo oro minero” Internet: <http://enlacemineria.blogspot.mx/2014/04/los-metales-de-tierras-raras-el-nuevo.html>. (consulta 25/07/15).
- [7] Fontana Daniela, 2013 “Intoxicación por plomo y su tratamiento farmacológico” Revista de Salud Pública (XVII), Internet: [http://www.saludpublica.fcm.unc.edu.ar/sites/default/files/RSP13\\_1\\_08\\_art5.pdf](http://www.saludpublica.fcm.unc.edu.ar/sites/default/files/RSP13_1_08_art5.pdf). (consulta 16/07/15).
- [8] Google Earth, “Charcas San Luis Potosí (presa de jales)” Aplicación, Internet: <https://earth.google.es>. (consulta 01/04/15).
- [9] Greenpeace, 2012 “Uranio: combustible de los reactores atómicos y la industria militar: uranio en el agua de consumo humano” Argentina, pp. 21 Internet: <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/20-08/8/uranio.pdf>. (consulta 30/07/15).
- [10] Juárez Sánchez Faustino, 1992 “*Determinación de tierras raras por espectrometría de masas*” Tesis, UNAM.

- [11] OMS “Uranio empobrecido: origen, exposición y efectos en la salud” Internet: [http://www.who.int/ionizing\\_radiation/pub\\_meet/en/DU\\_Spanish.pdf](http://www.who.int/ionizing_radiation/pub_meet/en/DU_Spanish.pdf) (consulta 31/07/15).
- [12] P. HENDERSON. 1984. “*Rare Earth Element Geochemistry*”. Elsevier Science Publishers B. V. pp. 1-14.
- [13] Pourbaix Marcel, 1974. “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions” National Association of Corrosion Engineers, Cebelcor pp. 193 y 209.
- [14] Mecanismo de formación del Acetilacetato, Internet: [http://ocewus.us.es/es/quimica-inorganica/experimentacion-ensintesisinorganica/temas/practica-2-C6/page\\_06.htm](http://ocewus.us.es/es/quimica-inorganica/experimentacion-ensintesisinorganica/temas/practica-2-C6/page_06.htm). (consulta 15/04/15).
- [15] Radiaciones, residuos y aplicaciones Internet: [http://profesores.fib.unam.mx/jlfl/Fundamentos/Radiaciones\\_residuos\\_aplicaciones.pdf](http://profesores.fib.unam.mx/jlfl/Fundamentos/Radiaciones_residuos_aplicaciones.pdf). (consulta 03/08/15).
- [16] Propiedades de elementos de tierras raras. Internet: <http://www.evek.es/lantan.html>. (consulta 18/04/15).
- [17] Rodriguez Eugenio, 2014 “Los mayores productores de tierras raras del mundo” Internet: <http://www.fierasdelaingenieria.com/los-mayores-productores-de-tierras-raras-del-mundo/>. (consulta 28/07/15).
- [18] Santos Martínez Claudia Alejandra, 2006 “Determinación de la peligrosidad de jales mineros con base a la normatividad mexicana y su efecto potencial del medio ambiente” pp. 25,26 y 27 Tesis, UNAM.
- [19] Sierpe V. Fernando, 2012 “EE.UU. autoriza la construcción de la primera planta de enriquecimiento de uranio por láser a nivel mundial” Internet: <https://comisiondeenergiachile.files.wordpress.com/2012/11/nuclear-usa-silex-plant.pdf>. (consulta 31/07/15).
- [20] Sirvent Zaragoza Gonzalo, 2012 “*El mercado de Tierras Raras: Un Mercado Estratégico*”. Documento de Opinión No. 72, Instituto Español de Estudios Estratégicos. pp. 3-9.
- [21] Servicio Geológico Mexicano, 2014 “Características del uranio” Internet: <http://www.evek.es/lantan.html>. (consulta 31/07/15).
- [22] Carrillo Hermosilla Fernando, “Actinio y Actinidos” internet: [www.uclm.es/profesorado/fcarrillo/TEMA7.actinoyactinidos.pdf](http://www.uclm.es/profesorado/fcarrillo/TEMA7.actinoyactinidos.pdf). (consulta 03/08/15).

## Anexos.

Tabla 6.7 Resultado del análisis químico por fluorescencia de rayos X del jal de llegada.

Elemento	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
Ppm	16	280	81	16	37	17	67	36	24	9	731	5720	4	475

### Diagramas de pourbaix.

En los diagramas de pourbaix que se muestran a continuación [13] se marcan dos líneas con diferentes valores de pH, los cuales corresponden a dos de las etapas críticas para la recuperación de ETR. La línea de color azul corresponde al pH usado durante la lixiviación del jal (pH=0.3), mientras que la línea de color rojo corresponde al pH de ajuste para la formación del acetilacetato (pH=6.5).

Para la formación del acetilacetato, es de suma importancia que el Lantano se encuentre en forma iónica, debido a que el reactivo empleado solo formara el complejo bajo esta condición. El pH experimental empleado en cada etapa mantiene a los elementos de Lantano y Uranio en especies iónicas, por lo cual se explica la formación del acetilacetato de estos dos elementos.

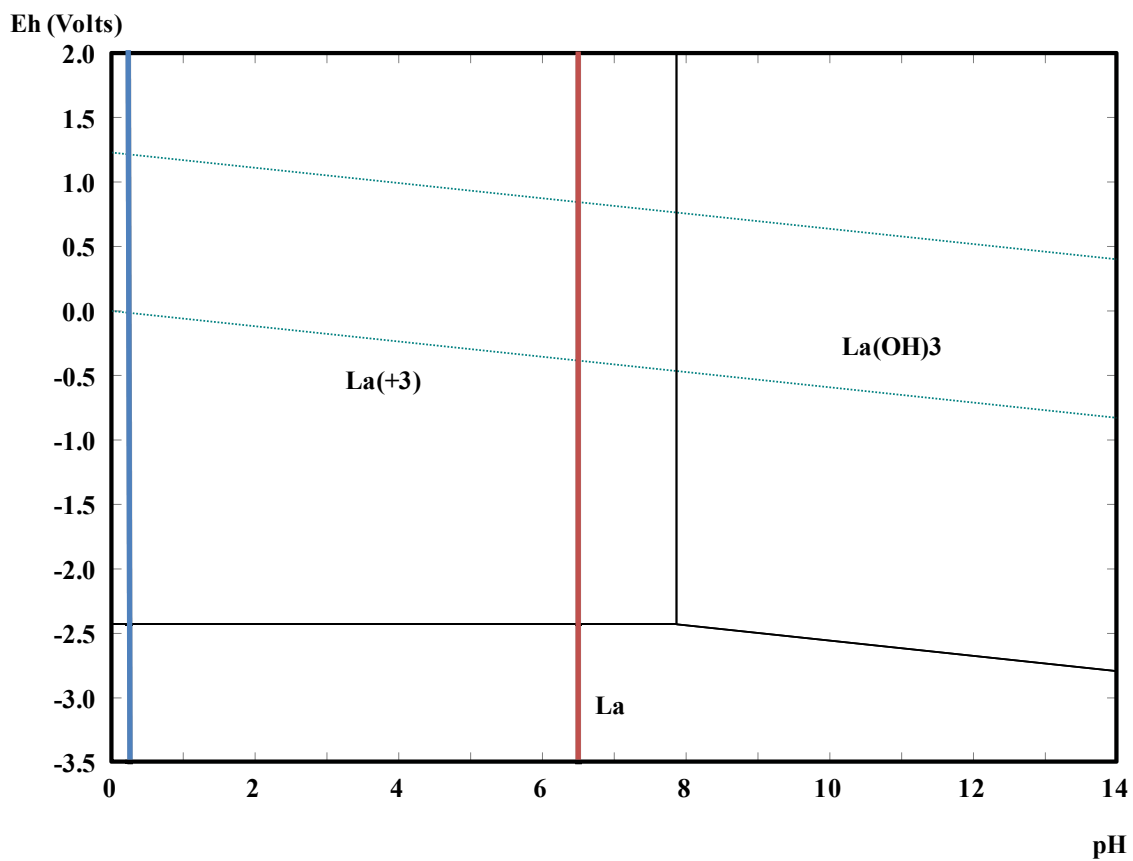


Figura 6.10 Diagrama de pourbaix del sistema La- H<sub>2</sub>O 25°C.

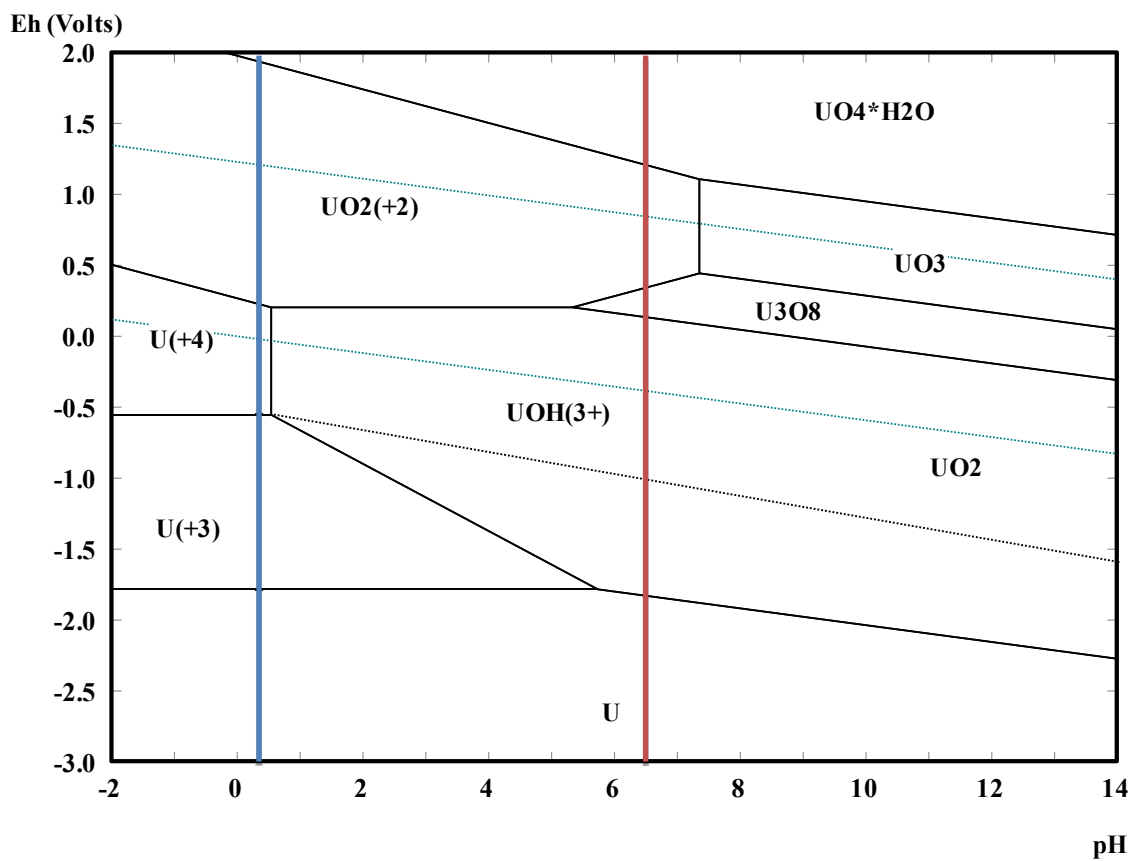


Figura 6.11 Diagrama de pourbaix del sistema U-H<sub>2</sub>O 25°C.