

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería

Metalúrgica

**Profesores Patrocinantes**

Sr. Leopoldo Gutierrez

Sr. Fernando Parada

**" Estudio de separación de tierras raras en medio sulfato mediante SX desde concentrados producidos por Minera BioLantánidos "**

**Pablo Andrés Miranda Villagrán**

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Marzo, 2018

## RESUMEN

El escenario global de la industria minera muestra un constante progreso y evolución de diversas disciplinas a gran escala. Bien se sabe que, parte considerable de las contribuciones científicas de Chile hacia el desarrollo del planeta es generado por la industria minera en cuanto a su explotación de minerales y recursos no metálicos, además de la producción de metales que forman el sustento de dicho progreso. Es por esto que el siglo XXI define a las tierras raras como elementos primordiales. El grupo de las tierras raras o lantánidos evidencian un comportamiento peculiar, dado que sus propiedades químicas similares hacen de su tratamiento metalúrgico un proceso complejo. La mayor demanda de estos elementos metálicos en la industria moderna, especialmente para diversas tecnologías avanzadas ha necesitado la obtención de estos metales en un estado de muy alta pureza.

BioLantánidos, único proyecto fuera de China, es capaz de producir tierras raras pesadas a escala piloto. El objetivo de este estudio es investigar el proceso de lixiviación del concentrado de tierras raras en presencia de ácido sulfúrico asociado a una posterior extracción por solventes (SX) mediante el extractante Cyanex 572.

Los concentrados de tierras raras utilizados en este estudio se clasifican como concentrado impuro y concentrado puro, debido a que poseen diferentes concentraciones de impurezas.

Dentro de los resultados relevantes se menciona que los PLS generados se caracterizan por poseer elementos de altas concentraciones, de los cuales destaca el itrio (Y) con valores superiores a 17.500 ppm, neodimio (Nd) con 6.100 ppm. Le siguen disprosio (Dy), gadolinio (Gd) y erbio (Er) con 2.000 a 4.000 ppm. Además, elementos tales como iterbio (Yb) alcanzaron concentraciones de 2.000 ppm, luego cerio (Ce), terbio (Tb), tulio (Tm) y lutecio (Lu) en el rango de 200 a 500 ppm. Impurezas como Ca, Fe y Al fueron las más significativas; concentraciones del orden de 3.000 ppm de Ca y Al en el concentrado puro e impuro, respectivamente.

Así, en base a lo mencionado anteriormente, el estudio hidrometalúrgico de tierras raras en presencia de ácido sulfúrico caracterizó al extractante Cyanex 572 con una alta efectividad en captación de tierras raras pesadas por sobre tierras raras livianas. Además, elementos tales como iterbio (Yb), tulio (Tm) y lutecio (Lu), destacaron con tendencias y comportamientos idóneos, reflejados en máximos porcentuales en toda etapa de operación.

## ABSTRACT

The global mining industry shows a constant progress and evolution of diverse disciplines at great scale. It's well known that a considerable part of Chile's scientific contributions to the development of the planet is generated by the mining industry, in terms of exploitation of minerals and non-metallic resources, and production of metals that form the basis of said progress. That is why the 21st century defines rare earths as primordial elements. The group of rare earths or lanthanides shows a peculiar behavior, due to the similarity in their chemical properties the metallurgical treatment becomes a complex process. The increased demand for these metallic elements in modern industry, especially for various advanced technologies, has required obtaining these metals in a state of very high purity.

BioLantanidos, the only project outside China, is today capable to produce heavy rare earths at a pilot scale. The objective of this study is to investigate the process of leaching of the rare earth concentrates using sulfuric acid, and the solvent extraction process to separate the different rare earth elements using the Cyanex 572 extractant.

The rare earth concentrates used in this study were classified as impure and pure concentrates, as they had different impurity concentrations. Among the relevant results, it can be mentioned that the PLS generated are characterized by having elements of high concentrations, of which yttrium (Y) stands out with values higher than 17.500 ppm, neodymium (Nd) with 6.000 ppm. They are followed by dysprosium (Dy), gadolinium (Gd) and erbium (Er) with 2.000 to 4.000 ppm. In addition, elements such as ytterbium (Yb) reached concentrations of 2.000 ppm, then cerium (Ce), terbium (Tb), thulium (Tm) and lutetium (Lu) in the range of 200 to 500 ppm. Impurities such as calcium (Ca), iron (Fe) and aluminum (Al) were the most significant at concentrations of the order of 3.000 ppm for Ca and Al in the pure and impure concentrate respectively.

Thus, based on the aforementioned, the hydrometallurgical study of rare earths in the presence of sulfuric acid characterized the extractant Cyanex 572 with a high effectiveness in capturing heavy rare earths above light rare earths. In addition, elements such as ytterbium (Yb), thulium (Tm) and lutetium (Lu), stood out with tendencies and suitable behaviors, reflected in maximum percentages in every stage of operation.

## ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Objetivos generales.....	2
1.2	Objetivos específicos .....	2
2	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	3
2.1	Descripción de operaciones hidrometalúrgicas .....	3
2.1.1	Lixiviación .....	3
2.1.2	Extracción por solventes .....	4
2.2	Antecedentes sobre Tierras Raras .....	7
2.2.1	Introducción .....	7
2.2.2	Tierras raras livianas y pesadas .....	8
2.2.3	Minerales y depósitos de Tierras Raras .....	10
2.2.4	Proyecto Minera BioLantánidos.....	11
2.2.5	Mercado de Tierras Raras.....	12
2.3	Tratamiento de concentrados de Tierras Raras.....	14
2.3.1	Lixiviación de óxidos de Tierras Raras .....	15
2.3.2	Extracción por solventes de Tierras Raras .....	15
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	17
3.1	Etapas de Lixiviación .....	17
3.1.1	Equipos y procedimientos .....	17
3.2	Etapas de Extracción por Solventes.....	22
3.3	Etapas de Re - Extracción .....	24
3.4	Medición de la velocidad de separación de fases.....	26
3.4.1	Velocidad de separación de fases en extracción y re-extracción.....	26
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	31
4.1	Pruebas de lixiviación.....	31
4.1.1	Pruebas de lixiviación con C1I .....	31

4.1.2	Pruebas de lixiviación con C2P .....	33
4.1.3	Condiciones de lixiviación para genera el PLS cargado .....	34
4.1.4	Resultado análisis químico en pruebas de lixiviación .....	35
4.1.5	Caracterización del PLS cargado .....	37
4.2	Pruebas de extracción por solventes.....	39
4.2.1	Extracción por elemento.....	40
4.2.2	Coeficiente de distribución .....	43
4.2.3	Isotermas de extracción .....	45
4.2.4	Comportamiento de impurezas .....	49
4.2.5	Observaciones en la Extracción de TTRR.....	52
4.3	Pruebas de Re - Extracción.....	53
4.3.1	Observaciones en la Re-extracción de TTRR .....	59
4.4	Velocidad de separación de fases.....	60
4.4.1	Velocidad de separación de fases desde PLS generado con C1I .....	60
4.4.2	Velocidad de separación de fases desde PLS generado con C2P. ....	64
4.5	Resumen de resultados en la totalidad de la investigación .....	68
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	71
6	BIBLIOGRAFÍA .....	73
7	ANEXO A. PRUEBAS EN ETAPA DE LIXIVIACIÓN .....	75
8	ANEXO B. PRUEBAS EN ETAPA DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES .....	83
9	ANEXO C. PRUEBAS EN ETAPA DE RE-EXTRACCIÓN.....	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general circuito Lixiviación - SX [7].	6
Figura 2. Concentración de elementos en la corteza terrestre según Cochilco (2016), a escala logarítmica [9].	8
Figura 3. Diagrama de proceso CCLP para tratamiento de arcillas.	12
Figura 4. Evolución de la producción mundial de tierras raras (toneladas de óxido) [14].	13
Figura 5. Flowsheet simplificado de separación de elementos de TTRR [20].	16
Figura 6. Concentrados usados para la lixiviación. a) Concentrado Impuro ó C1I. b) Concentrado Purificado ó C2P.	18
Figura 7. Matraz de tres bocas.	19
Figura 8. Serpentin.	19
Figura 9. Termocupla.	20
Figura 10. Residuo de lixiviación.	20
Figura 11. a) Matraz de Kitasato. b) Embudo Erlenmeyer.	20
Figura 12. PLS producto de la lixiviación. a) PLS C1I. b) PLS C2P.	21
Figura 13. Fases previas a la agitación. Etapa de extracción pH = 1,0. O/A = 1/1	23
Figura 14. Fases posteriores a la agitación. Etapa de extracción pH = 1,0. O/A = 1/1	23
Figura 15. Re extracción - Etapa posterior a la agitación (5,5 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	25
Figura 16. Re extracción - Etapa posterior a la agitación (25 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	25
Figura 17. Re extracción - Etapa posterior a la agitación (150 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	26
Figura 18. Estructura usada para la medición de velocidad de separación de fases.	29
Figura 19. Vista del Software Lab View una vez finalizada la prueba.	30
Figura 20. Porcentaje de extracción de sólido en función del tiempo a diferentes temperaturas para C1I.	32
Figura 21. Porcentaje de extracción de sólido en función del tiempo a diferentes temperaturas para C2P.	34
Figura 22. Concentración de elementos de TTRR en los PLS de la etapa de lixiviación a escala logarítmica.	38
Figura 23. Concentración de impurezas en los PLS de la etapa de lixiviación a escala logarítmica.	38
Figura 24. Isotherma de extracción para tulio (Tm) desde PLS de C1I.	46
Figura 25. Isotherma de extracción para tulio (Tm) desde PLS de C2P.	46
Figura 26. Isotherma de extracción para iterbio (Yb) desde PLS de C1I.	47
Figura 27. Isotherma de extracción para iterbio (Yb) desde PLS de C2P.	47

Figura 28. Isotherma de extracción para lutecio (Lu) desde PLS de C1I. ....	48
Figura 29. Isotherma de extracción para lutecio (Lu) desde PLS de C2P. ....	48
Figura 30. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C1I a pH 0,5.61	
Figura 31. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C1I a pH 1,0.61	
Figura 32. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C1I a pH 1,5.62	
Figura 33. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico. ....	62
Figura 34. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico. ....	63
Figura 35. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico. ....	63
Figura 36. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C2P a pH 0,5. ....	65
Figura 37. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C2P a pH 1,0. ....	65
Figura 38. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C2P a pH 1,5. ....	66
Figura 39. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS a pH 0,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico. ....	66
Figura 40. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS a pH 1,0 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico. ....	67
Figura 41. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS a pH 1,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico. ....	67
Figura 42. Concentración de La en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	75
Figura 43. Concentración de Ce en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	75
Figura 44. Concentración de Pr en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	76
Figura 45. Concentración de Nd en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	76
Figura 46. Concentración de Sm en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	77
Figura 47. Concentración de Eu en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	77

Figura 48. Concentración de Gd en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	78
Figura 49. Concentración de Tb en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	78
Figura 50. Concentración de Dy en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	79
Figura 51. Concentración de Ho en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	79
Figura 52. Concentración de Er en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	80
Figura 53. Concentración de Tm en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	80
Figura 54. Concentración de Yb en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	81
Figura 55. Concentración de Lu en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	81
Figura 56. Concentración de Sc en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación. ....	82
Figura 57. Porcentaje de lantano captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	83
Figura 58. Porcentaje de cerio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	83
Figura 59. Porcentaje de praseodimio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	84
Figura 60. Porcentaje de neodimio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	84
Figura 61. Porcentaje de samario captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	85
Figura 62. Porcentaje de europio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	85
Figura 63. Porcentaje de gadolinio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	86
Figura 64. Porcentaje de terbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	86

Figura 65. Porcentaje de disprosio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	87
Figura 66. Porcentaje de holmio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	87
Figura 67. Porcentaje de erbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	88
Figura 68. Porcentaje de tulio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	88
Figura 69. Porcentaje de iterbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	89
Figura 70. Porcentaje de lutecio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I. ....	89
Figura 71. Porcentaje de samario captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	90
Figura 72. Porcentaje de gadolinio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	90
Figura 73. Porcentaje de terbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	91
Figura 74. Porcentaje de disprosio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	91
Figura 75. Porcentaje de holmio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	92
Figura 76. Porcentaje de erbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	92
Figura 77. Porcentaje de tulio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	93
Figura 78. Porcentaje de iterbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	93
Figura 79. Porcentaje de lutecio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P. ....	94
Figura 80. Porcentaje de lantano descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	95

Figura 81. Porcentaje de lantano descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	95
Figura 82. Porcentaje de cerio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	96
Figura 83. Porcentaje de cerio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	96
Figura 84. Porcentaje de praseodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	97
Figura 85. Porcentaje de praseodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	97
Figura 86. Porcentaje de neodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	98
Figura 87. Porcentaje de neodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	98
Figura 88. Porcentaje de samario descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	99
Figura 89. Porcentaje de samario descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	99
Figura 90. Porcentaje de europio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	100
Figura 91. Porcentaje de europio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	100

Figura 92. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	101
Figura 93. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	101
Figura 94. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	102
Figura 95. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	102
Figura 96. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	103
Figura 97. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	103
Figura 98. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	104
Figura 99. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	104
Figura 100. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	105
Figura 101. Porcentaje de holmio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	105
Figura 102. Porcentaje de holmio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	106

Figura 103. Porcentaje de holmio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	106
Figura 104. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	107
Figura 105. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	107
Figura 106. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	108
Figura 107. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	108
Figura 108. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	109
Figura 109. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	109
Figura 110. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	110
Figura 111. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	110
Figura 112. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	111
Figura 113. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5. ....	111

Figura 114. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0. ....	112
Figura 115. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5. ....	112
Figura 116. Porcentaje de samario descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5. ....	113
Figura 117. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5. ....	113
Figura 118. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0. ....	114
Figura 119. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5. ....	114
Figura 120. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5. ....	115
Figura 121. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0. ....	115
Figura 122. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5. ....	116
Figura 123. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5. ....	116
Figura 124. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0. ....	117

Figura 125. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.....	117
Figura 126. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.....	118
Figura 127. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.....	118
Figura 128. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.....	119
Figura 129. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.....	119
Figura 130. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.....	120
Figura 131. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.....	120
Figura 132. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.....	121
Figura 133. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.....	121
Figura 134. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.....	122
Figura 135. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.....	122

Figura 136. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.....	123
Figura 137. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de $H_2SO_4$ a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.....	123



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Listado de elementos que pertenecen al grupo de los elementos de tierras raras. ....	7
Tabla 2. Clasificación principal de las Tierras Raras según peso atómico [11]. ....	9
Tabla 3. Principales minerales de mena de REE. ....	10
Tabla 4. Pasado, presente y futuro del equilibrio de mercado para LREE y HREE [15]. ....	14
Tabla 5. Condiciones para pruebas de lixiviación preliminares. ....	21
Tabla 6. Condiciones para pruebas de evaluación de extractante. ....	22
Tabla 7. Condiciones para pruebas de re-extracción. ....	24
Tabla 8. Condiciones de pruebas para medición velocidad de separación de fases en la extracción, ambos concentrados. ....	27
Tabla 9. Condiciones de pruebas para medición de velocidad de separación de fases en la re-extracción, ambos concentrados. ....	27
Tabla 10. Condiciones y resultados de lixiviación a temperatura ambiente. ....	31
Tabla 11. Condiciones y resultados de lixiviación a 80°C. ....	31
Tabla 12. Condiciones y resultados de lixiviación a temperatura ambiente. ....	33
Tabla 13. Condiciones y resultados de lixiviación a 80°C. ....	33
Tabla 14. Condiciones de lixiviación para PLS cargado. ....	35
Tabla 15. Contenidos de elementos de tierras raras en el PLS cargado utilizado para las pruebas de extracción por solvente (mg/L). ....	40
Tabla 16. Porcentaje de extracción por elemento desde soluciones de lixiviación en C1I. ....	41
Tabla 17. Porcentaje de extracción por elemento desde soluciones de lixiviación en C2P. ....	41
Tabla 18. Resumen extracciones más altas obtenidas en las pruebas de SX. ....	42
Tabla 19. Coeficiente de distribución para el extractante Cyanex 572 y PLS obtenido desde C1I. ....	44
Tabla 20. Coeficiente de distribución para el extractante Cyanex 572 y PLS obtenido desde C2P. ....	44
Tabla 21. Concentración de impurezas en el PLS generado para ambos concentrados (mg/L). ...	49
Tabla 22. Porcentaje de extracción de impurezas desde PLS producido por las lixivaciones de C1I. ....	50
Tabla 23. Porcentaje de extracción de impurezas desde PLS producido por las lixivaciones de C2P. ....	50
Tabla 24. Resumen de concentraciones de impurezas desde PLS y porcentajes de extracción en las pruebas de SX. ....	51
Tabla 25. Eficiencia de re-extracción desde orgánico cargado con PLS de C1I. ....	55
Tabla 26. Eficiencia de re-extracción desde orgánico cargado con PLS de C2P. ....	56
Tabla 27. Composición química de las soluciones producto de la re-extracción para PLS de C1I. ....	57

Tabla 28. Composición química de las soluciones producto de la re-extracción para PLS de C2P. .....	58
Tabla 29. Resumen de máximas de eficiencias para el tratamiento global de C1I mediante Cyanex 572 a partir de O/A = 4/1 en SX.....	70
Tabla 30. Resumen de máximas de eficiencias para el tratamiento global de C1I mediante Cyanex 572 a partir de O/A = 4/1 en SX.....	70



**NOMENCLATURA**

**MLB** : Minera BioLantánidos

**REE** : Rare Earth Elements

**LREE** : Light Rare Earth Elements

**HREE** : Heavy Rare Earth Elements

**TTRR** : Tierras Raras

**CCLP** : Close Continuous Leaching Process

**PLS** : Solución enriquecida (Pregnant Leach Solution)

**SX** : Extracción por solvente (Solvent Extraction)



## 1 INTRODUCCIÓN

Tierras raras es el nombre común de diecisiete elementos químicos: escandio, itrio, lantano y los catorce elementos que siguen a éste en la tabla periódica, desde el cerio hasta el lutecio, que por su semejanza con el lantano reciben el nombre de lantanoides.

El nombre de “tierras raras” puede llevar a la conclusión de que se trata de minerales escasos en la corteza terrestre, pero no es así; proviene del antiguo nombre que se daba a los óxidos, asociado a la baja frecuencia de encontrarlos en forma pura [1]. Algunos elementos, como el cerio, el itrio o el neodimio son más abundantes que el plomo, y el tulio, que es el más escaso, es aún más común que el oro o el platino [2]. Sin embargo, suelen encontrarse en bajas concentraciones y poseen una cierta dificultad para localizarlos en proporciones que permitan su explotación comercial.

Las condiciones históricas mineras de Chile como productor de cobre, hierro, oro y plata, invitan a una diversificación de la industria correlacionado con los procesos de revolución tecnológica y electrónica de nuestro siglo. El mercado de tierras raras en el mundo duplica al del litio; aun así, Chile no ha sabido aprovechar su potencial pese a tener características geológicas aptas [3]. Minera BioLantánidos, reconocido por COCHILCO como el proyecto más avanzado en este asunto y uno de los más innovadores para la minería, ha producido concentrados de tierras raras a escala piloto. Además, BioLantánidos desarrolla una investigación alternativa para el tratamiento de los concentrados vía HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En virtud de ello, se efectúa un estudio de separación de elementos de tierras raras a partir de los PLS producidos desde concentrados puros e impuros, dentro de los cuales se incluyen en esta memoria, y que considera el tratamiento del material con ácido sulfúrico y posteriormente pruebas de extracción por solvente mediante el reactivo de extracción Cyanex 572.

La importancia de ser partícipe del mercado de tierras raras dominado por China se sustenta en las características relevantes y críticas de gran parte de los elementos asociados a sus aplicaciones útiles y contemporáneas.

## 1.1 Objetivos generales

El objetivo principal del estudio fue la investigación y evaluación del extractante Cyanex 572 para la separación de elementos de tierras raras contenidas en el PLS generado por la lixiviación del concentrado de TTRR de la empresa Minera BioLantánidos.

## 1.2 Objetivos específicos

- Determinar condiciones de lixiviación del concentrado de TTRR en medio sulfúrico.
- Evaluar el proceso de lixiviación - SX para dos muestras de concentrados de TTRR, uno purificado y otro sin purificación previa.
- Evaluar la capacidad de extracción y selectividad del extractante Cyanex 572 en medio sulfato para la separación de elementos de tierras raras en cada tipo de concentrado.
- Evaluar la velocidad de separación de fases en las etapas de extracción y re-extracción de TTRR.
- Determinar la eficiencia de re-extracción del orgánico cargado en función de la concentración de  $H_2SO_4$  en la solución re-extractante.

## 2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1 Descripción de operaciones hidrometalúrgicas

#### 2.1.1 Lixiviación

La lixiviación corresponde a la disolución selectiva de los constituyentes de interés del concentrado para obtener una solución acuosa que contiene el metal valioso y un residuo insoluble asociado al material sin valor.

Este proceso está basado fundamentalmente en la transferencia de masa sólido-líquido. La lixiviación puede ser llevada a cabo en condiciones ambientales o a temperaturas elevadas y/o bajo presión [4]. Las condiciones del proceso dependerán de las reacciones químicas que están teniendo lugar y el objetivo en todos los casos es obtener iones metálicos o complejos que puedan ser extraídos selectivamente desde la solución.

Los dos parámetros fundamentales que pueden utilizarse para controlar el comportamiento de los metales en disolución acuosa son el pH y el potencial de oxidación de la disolución. El comportamiento termodinámico de un sistema acuoso viene determinado por estos dos factores junto con la concentración - actividad de las especies disueltas. El pH de la disolución, que marca el carácter ácido - base de la misma, es el factor principal en la solubilidad de las especies metálicas oxidadas o hidrolizadas y un gran número de procesos hidrometalúrgicos dependen de forma crítica del control de este parámetro. Por otro lado, el potencial de oxidación en un sistema acuoso determina, en primer lugar, las valencias o estados de oxidación de las especies metálicas y de los ligandos, lo cual gobierna, a su vez, el que las especies sean solubles o no [5].

Como el presente estudio tiene fundamentos en la lixiviación por agitación en su primera parte, se procederá a definir entonces algunos conceptos básicos del mismo.

### **2.1.1.1 Lixiviación por agitación**

En la lixiviación por agitación el mineral y la disolución de ataque están en movimiento relativo. Dado esto, se desprende una condición en la operación del proceso, la cual es el tamaño de partícula. Éste debe estar asociado a pequeñas partículas de mineral con el objetivo de facilitar la suspensión de la pulpa en el tanque de agitación en condiciones razonables de trabajo.

El pequeño tamaño del sólido hace que la cinética de la operación sea rápida, y normalmente, si se utilizan las disoluciones adecuadas, los rendimientos de la extracción son muy elevados. Evidentemente, las razones para esta rápida cinética de reacción se relacionan además, con las condiciones favorables de transferencia de masa que se generan en un sistema agitado. En estas condiciones de lixiviación, con minerales ricos, cinética rápida y rendimientos elevados de extracción, las disoluciones fértiles son muy concentradas y aptas para realizar procesos posteriores de separación de metales de interés, de acuerdo a las exigencias industriales pertinentes.

La lixiviación por agitación a presión atmosférica es uno de los procedimientos más utilizados a escala industrial. La agitación se realiza utilizando medios mecánicos o a través de medios neumáticos. Además, éstas pueden realizarse en forma discontinua o en reactores con flujo continuo. Normalmente, la primera situación se prefiere para procesos que tratan materias primas de valor alto que se atacan en pequeños tonelajes, mientras que la segunda situación es preferible para operaciones a gran escala que manejan importantes cantidades de materiales y en donde la automatización es fundamental [5].

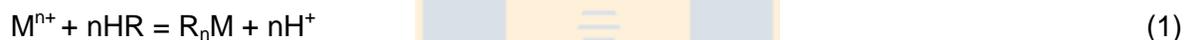
### **2.1.2 Extracción por solventes**

La extracción por solventes es un método de purificación de soluciones, es decir, un método para separar iones metálicos desde una solución acuosa. En este sentido la extracción por solventes es una más de una serie de métodos químicos y físicos de separar metales que pueden ser utilizados en la práctica.

El proceso de extracción por solventes, involucra el uso en forma cíclica de una fase orgánica que actúa como medio de intercambio para efectuar la partición selectiva de un componente dado. El proceso se lleva a cabo en 2 etapas o pasos.

1. En una primera etapa, la solución acuosa que contiene los iones metálicos se pone en contacto con una fase orgánica inmiscible que contiene un reactivo orgánico capaz de combinarse con el ion metálico de interés. El contacto se realiza por dispersión de una fase en la otra fase a la forma de pequeñas gotas, mediante agitación mecánica, seguido de la separación de las dos fases por gravedad. En esta etapa, denominada extracción, se produce la transferencia de una especie metálica desde la fase acuosa a la fase orgánica. Como producto de esta etapa se producen una fase orgánica cargada con la especie metálica de interés y una fase acuosa residual con baja concentración del metal extraído a refino.

Podemos resumir en forma descriptiva esta etapa mediante la siguiente ecuación:

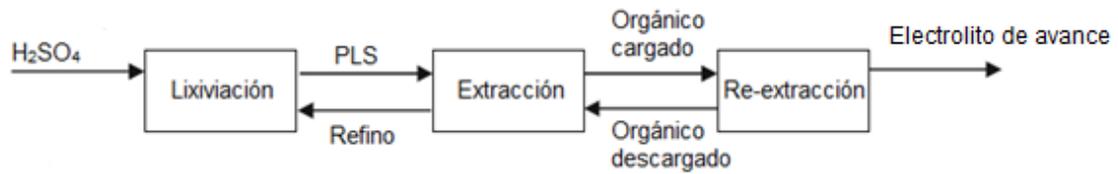


Donde  $M^{n+}$  representa el ion metálico de interés en fase acuosa,  $nHR$  es el reactivo orgánico y  $R_nM$  es el complejo formado entre el reactivo orgánico y el ion metálico. Además, en esta etapa, el proceso requiere que el equilibrio de la reacción antes señalada esté desplazado hacia la derecha.

2. En la segunda etapa la fase orgánica, que ahora contiene el ion metálico de interés, es contactada con una nueva fase acuosa de propiedades distintas a la primera, de modo de lograr transferir el ion metálico desde la fase orgánica a la solución acuosa. Esta etapa, denominada re-extracción, es la inversa de la primera y por lo tanto requiere que el equilibrio de la ecuación anterior esté desplazado hacia la izquierda, lo que se consigue utilizando una solución concentrada en ácido [6].

De lo expuesto, se puede apreciar que la extracción por solvente de metales es una operación simple y solamente requiere un desplazamiento del equilibrio entre el proceso de extracción y re-extracción. Esta simplicidad básica es uno de los atractivos para el uso de esta técnica en metalurgia. Notemos que, un proceso de este tipo se ajusta al

esquema general que se muestra en la Figura 1, en donde para lograr las separaciones deseadas son usadas etapas múltiples de extracción.



**Figura 1. Esquema general circuito Lixiviación - SX [7].**



## 2.2 Antecedentes sobre Tierras Raras

### 2.2.1 Introducción

Los elementos metálicos conocidos colectivamente como tierras raras (ETR), en inglés rare earth elements (REE), son un grupo conformado por 17 elementos químicos de la tabla periódica, 15 de ellos pertenecen al grupo de los lantánidos (lantano a lutecio), además del itrio (Y) y el escandio (Sc) como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Listado de elementos que pertenecen al grupo de los elementos de tierras raras.**

Lantánidos					
Lantano	( <sub>57</sub> La)	Cerio	( <sub>58</sub> Ce)	Praseodimio	( <sub>59</sub> Pr)
Neodimio	( <sub>60</sub> Nd)	Prometio	( <sub>61</sub> Pm)	Samario	( <sub>62</sub> Sm)
Europio	( <sub>63</sub> Eu)	Gadolinio	( <sub>64</sub> Gd)	Terbio	( <sub>65</sub> Tb)
Disprobio	( <sub>66</sub> Dy)	Holmio	( <sub>67</sub> Ho)	Erbio	( <sub>68</sub> Er)
Tulio	( <sub>69</sub> Tm)	Yterbio	( <sub>70</sub> Yb)	Lutecio	( <sub>71</sub> Lu)
Otros					
Escandio	( <sub>21</sub> Sc)	Itrio	( <sub>39</sub> Y)		

A pesar de su nombre, “tierras raras”, no son elementos poco abundantes en la corteza terrestre comparándolos con otros metales. Por ejemplo el cerio (Ce), lantano (La) y neodimio (Nd) son más abundantes que el plomo (Pb) en la corteza y todas las tierras raras. Con excepción del prometio (Pm) que es el elemento más escaso del grupo, son más abundantes que cualquiera de los metales preciosos (Au, Ag, Rh, Pd y Pt) o el mercurio (Hg) (Ver Figura 2). Además los REE con número atómico par son hasta siete veces más abundantes en la corteza terrestre que las con número atómico impar [8]. En la Figura 2 se presentan las concentraciones de estos elementos en la corteza terrestre.

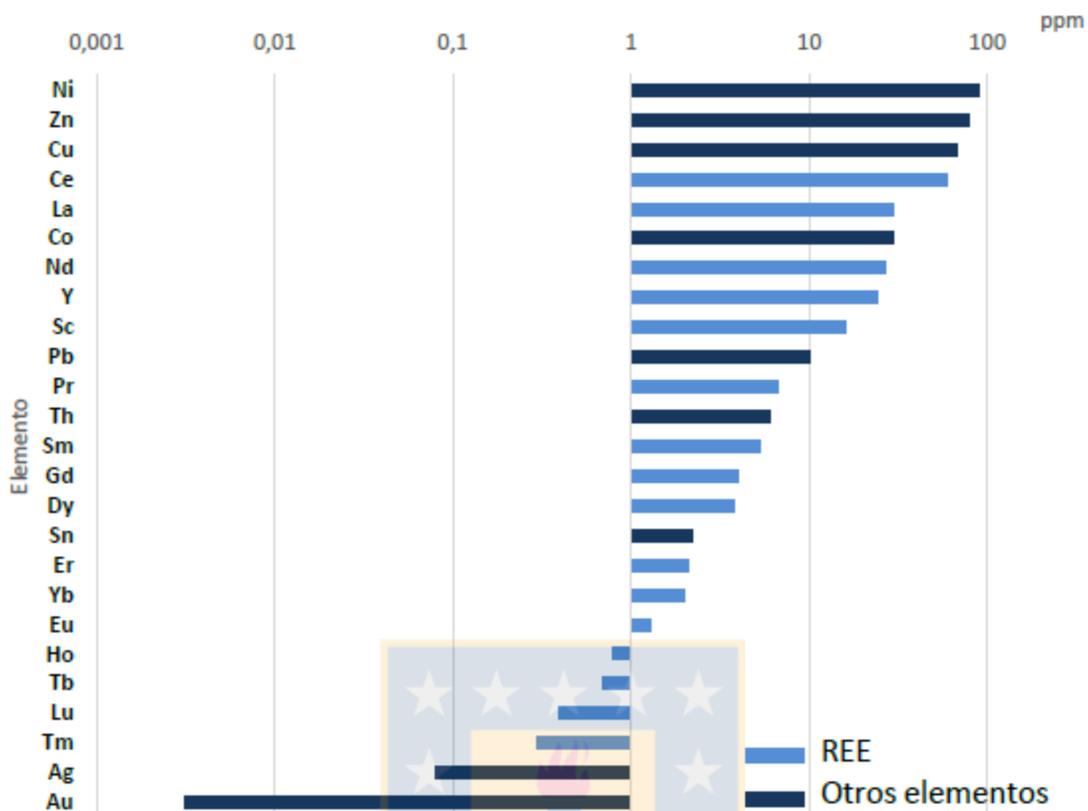


Figura 2. Concentración de elementos en la corteza terrestre según Cochilco (2016), a escala logarítmica [9].

### 2.2.2 Tierras raras livianas y pesadas

Los lantánidos con menor número atómico son generalmente más abundantes que los con mayor número atómico, de esto surge la subdivisión de los elementos de tierras raras en dos grupos: tierras raras livianas (en inglés light rare earth elements, LREE), relativamente más abundantes, y tierras raras pesadas (heavy rare earth elements, HREE) [10]. El itrio (Y), a pesar de tener un número atómico menor que las LREE, es considerado del grupo de la HREE por sus similitudes en las propiedades físico-químicas y por tender a presentarse junto a ellas en la naturaleza.

En base a las continuas investigaciones en el tema, se ha llegado a considerar la existencia de un grupo intermedio comprendido por el samario, europio, gadolinio y terbio llamado "tierras raras intermedias". Elementos tales como neodimio (Nd), erbio (Er), terbio (Tb), disprosio (Dy) y el itrio (Y) son considerados críticos en relación al riesgo de suministro e importancia para el desarrollo de energías limpias. En la Tabla 2 se muestra la clasificación de las tierras raras.

**Tabla 2. Clasificación principal de las Tierras Raras según peso atómico [11].**

Livianas		Pesadas	Otros
Livianas	Intermedias	Pesadas	
La; Ce; Pr; Nd; Sc	Sm; Eu; Gd	Tb; Dy; Ho; Er; Tm; Yb; Lu; Y	Pm

En cuanto a las propiedades, los REE aparecen juntos en la naturaleza, ya que tienen propiedades físico químicas similares: todos son iones trivalentes (estado de oxidación +3), con excepción del Ce<sup>+4</sup> y el Eu<sup>+2</sup>, y tienen radios iónicos similares. Esta similitud permite la sustitución de los REE entre sí en varias redes cristalinas, por esto se presentan múltiples elementos de este grupo en un mismo mineral. Este conjunto de elementos químicos tienen propiedades magnéticas, ópticas, conductivas, específicas que los hacen únicos, y por lo mismo tan requeridos por la industria contemporánea.

### 2.2.3 Minerales y depósitos de Tierras Raras

Los REE se encuentran en altas concentraciones en varios minerales, los más importantes para la explotación económica son los que se muestran a continuación en la Tabla 3.

**Tabla 3. Principales minerales de mena de REE.**

Grupo	Mineral	Formula química
Carbonatos	Bastnasita	$(Ce, La)(CO_3)F$
	Parisita	$Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3F_2$
	Cebaita	$Ba_3(Ce, Nd)_2(CO_3)_5F_2$
	Huanghoita	$Ba(Ce, La, Nb)(CO_3)_2F$
Fosfatos	Monacita	$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$
	Xenotima	$YPO_4$
	Apatito	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
Silicatos	Cerita	$(Ce, Ca)_9(Mg, Fe)(SiO_4)_3(HSiO_4)_4(OH)_3$
	Gadolinita	$(Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2[OSiO_4]_2$
	Allanita	$(Ca, Ln)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$
Óxidos	Euxenita	$(Ln, Ca, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$
	Loparita	$(Na, Ce, Ca, Sr, Th)(Ti, Nb, Fe)O_3$

Los minerales de bastnasita y monacita contienen principalmente LREE, con una mayor concentración de HREE en la monacita [12]. Por su parte la xenotima es la principal fuente de HREE en el mundo.

Ahora bien, a pesar de no ser poco abundantes, es poco común encontrar elementos de tierras raras en concentraciones suficientes como para que la extracción sea económicamente viable. Los minerales de tierras raras tienen baja tendencia a concentrarse en depósitos explotables, en consecuencia, la mayor parte del suministro mundial proviene de sólo unas pocas fuentes.

Notar que, estos elementos no se presentan en la naturaleza como elementos nativos, como sí lo hacen otros metales (caso del oro, plata, cobre), en cambio, se presentan como componentes, menores o mayores, de ciertos minerales.

El itrio ocurre típicamente en yacimientos con concentraciones económicas junto con los lantánidos, mientras que el escandio, pese a ser químicamente similar a los lantánidos y frecuentemente presentarse en los depósitos de tierras raras, sus concentraciones económicas se generan en condiciones geológicas diferentes a los yacimientos de itrio y lantánidos [12].

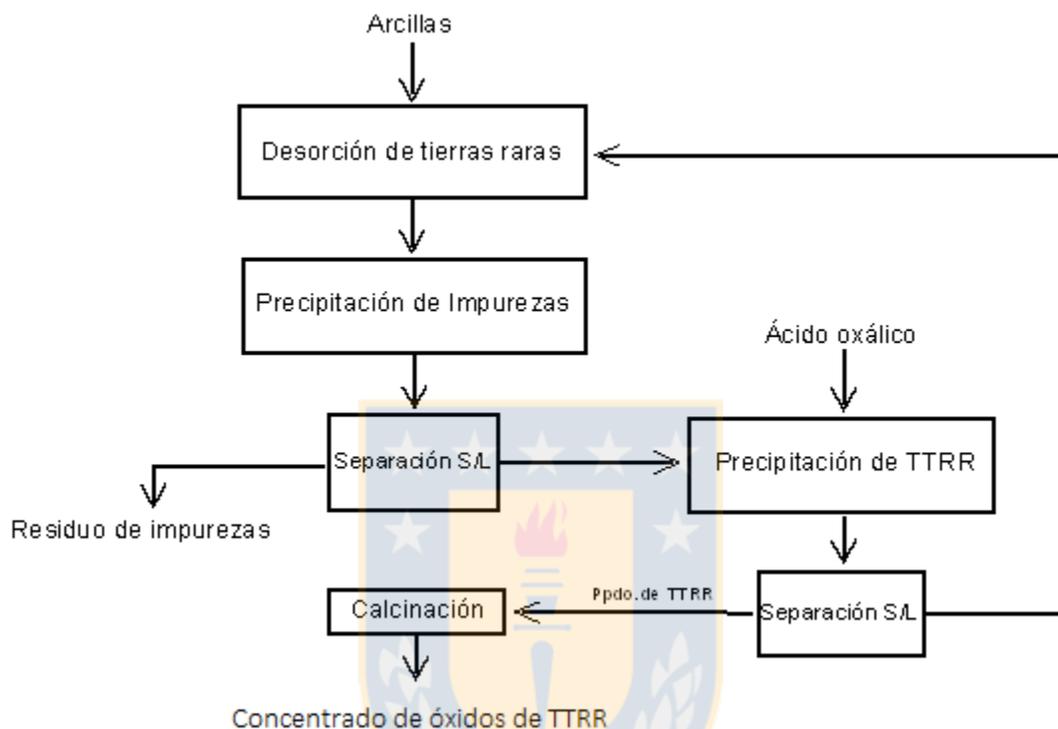
En relación a la clasificación de los depósitos es necesario comprender que, dado la frecuencia de diversificación entre los elementos de interés y el contexto geológico de sus respectivas ubicaciones, se hace tremendamente difícil la clasificación de éstas, además de evidenciar innumerables yacimientos que caben en más de una categoría. Los principales depósitos explorados durante los últimos años se encuentran en China, además hay en Rusia, Australia, USA y Kazajistán. Así, es posible desarrollar estudios sobre las tierras raras en términos de su clasificación de depósitos, los cuales son: rocas ígneas alcalinas, carbonatitas, óxidos de hierro - REE, pegmatitas graníticas, depósitos residuales, arcillas iónicas, placeres o paleo placeres de minerales pesados y depósitos en vetas (carbonatos y/o fosfatos).

#### **2.2.4 Proyecto Minera BioLantánidos**

Minera BioLantánidos (MBL) consta de una planta piloto destinada al estudio de extracción y producción de lantánidos ubicada en la Cordillera Costera del Sur de Chile, llamada El Cabrito (Comuna de Penco, Región del Biobío). Las arcillas de la Cordillera de la Costa de Chile son ricas en tierras raras pesadas y este tipo de depósito es el que caracteriza la etapa de desarrollo del proyecto de explotación. Además, el mineral se puede extraer fácilmente y se concentra significativamente, lo que reduce los costos de producción y hace un uso eficiente de los recursos y suministros [13].

MBL ha diseñado, probado y validado un método de extracción patentado llamado CCLP (Close Continuous Leaching Process), un proceso innovador que permite el procesamiento de dichas arcillas con el fin de extraer óxidos de lantánidos de forma

continua. En la Figura 3 se muestra el proceso para la obtención de un concentrado de tierras raras con niveles de pureza del 95%. Este concentrado de tierras raras es la materia prima para el desarrollo de este estudio.



**Figura 3. Diagrama de proceso CCLP para tratamiento de arcillas.**

### 2.2.5 Mercado de Tierras Raras

Según informe de la Comisión Europea, desde el año 1900 en adelante la producción mundial de tierras raras se mantenía con un promedio de 2.000 toneladas anuales como óxidos (REO). No obstante, desde 1966 registró un importante impulso, al superar las 10.000 toneladas, lo cual se evidencia en la Figura 4. Desde dicho año la producción mundial ha crecido a una tasa anual promedio de 4,2% al 2012 (110.000 toneladas). En los últimos 6 años, la producción de tierras raras oxidadas se ha mantenido entre las 110.000 y 130.000 toneladas. Asociado a esto, las propiedades únicas de los elementos conllevan esencialmente al desarrollo de la industria de alta

tecnología y por sobre todo en la utilización de las llamadas energías limpias, factor clave que ha incitado a China en focalizar su producción al punto de alcanzar un 85% de la producción mundial en el año 2016. Junto a esto, desde el año 2010 la Unión Europea estableció como "críticas" a LREE y HREE en relación al suministro y la importancia económica para garantizar una estabilidad en dicho ámbito, crecimiento y constante aplicación en la industria del siglo XXI y el mundo contemporáneo.

En el marco de la energía, el neodimio, el praseodimio y el disprosio se utilizan en la fabricación de baterías recargables de automóviles híbridos/eléctricos y de las turbinas de viento. El cerio y el lantano se utilizan en catalizadores de craqueo de fluidos y convertidores catalíticos. En el sector de alta tecnología, elementos como europio e itrio se utilizan en pantallas planas, láser, radar y sistemas de guiado de armas. A diferencia de los metales comunes, los lantánidos tienen nuevas aplicaciones constantemente, dadas sus características únicas.

Los pronósticos al 2020 plantean que habrá un exceso de oferta de tierras raras livianas y, a la vez, un déficit en la oferta de tierras raras pesadas. En la Tabla 4 se muestra esta proyección.



**Figura 4. Evolución de la producción mundial de tierras raras (toneladas de óxido)**

[14].

**Tabla 4. Pasado, presente y futuro del equilibrio de mercado para LREE y HREE [15].**

Materia Prima	2012	2015	2020
LREE	Gran exceso	Gran exceso	Gran exceso
HREE	Gran déficit	Balance	Pequeño déficit

### 2.3 Tratamiento de concentrados de Tierras Raras

Los procesos de extracción de tierras raras incluyen la descomposición de este tipo de mineral y la subsiguiente lixiviación como tratamiento a los elementos de interés, además de su posterior separación en forma selectiva de la solución. La naturaleza de la extracción depende del tipo de mineral en el concentrado, la calidad asociada y el objetivo de tratamiento como proceso.

En cuanto a las características de los procesos de extracción, se debe mencionar que existen varias rutas de procesamiento para diferentes minerales de tierras raras, es decir, no existe un ruta de diagrama absoluta para proyectar un estudio análogo o aproximable; existen opciones de procesamiento tales como el tratamiento vía ácida de minerales de bastnasita y la vía ácida y alcalina para minerales tales como la monacita y xenotima.

La separación de los elementos valiosos está enlazada con los procesos hidrometalúrgicos estudiados, en donde el tratamiento químico (como etapa intermedia) puede ser acompañado por etapas pirometalúrgicas dentro del sistema hidrometalúrgico [16]. Esto revela entonces, la extrema complejidad y relatividad existente cuando se implementa una operación productiva de tierras raras.

### 2.3.1 Lixiviación de óxidos de Tierras Raras

Dada la inexistencia de antecedentes de lixiviación de óxidos de tierras raras en presencia de ácido sulfúrico, se propone entregar detalles de las cualidades de solubilidad de los óxidos, presentando la reacción global que gobierna dicho proceso de lixiviación.

Los compuestos tales como:  $Ce_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$  y  $Tm_2O_3$  son solubles en ácido. Ahora bien,  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  y  $Y_2O_3$  son solubles en ácido diluido y óxidos de Lu, Pr, Sm y Tb no tienen antecedentes de solubilidad [17]. La reacción global se muestra a continuación.



### 2.3.2 Extracción por solventes de Tierras Raras

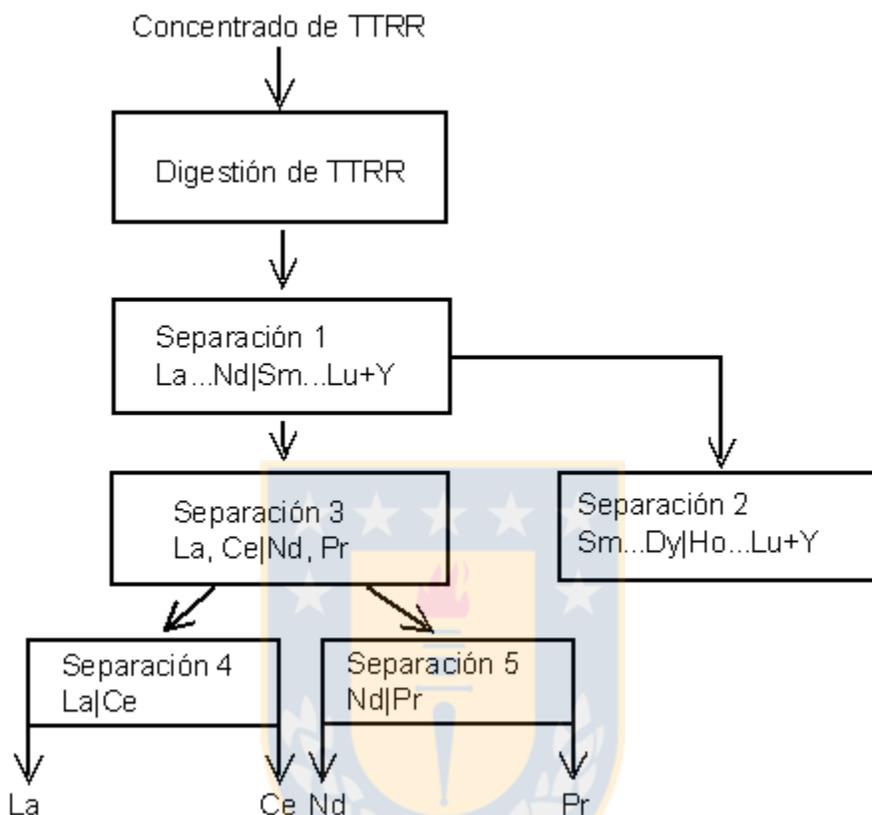
En los alcances de esta memoria se estableció la evaluación del Cyanex 572 para el tratamiento de PLS generado a partir de la lixiviación mediante  $H_2SO_4$  de concentrados de TTRR. Por este motivo se limitará a describir antecedentes sobre este extractante solamente.

Los extractantes más usados en operaciones de tierras raras a nivel industrial se mencionan a continuación. Éstos brindan utilidad en forma unitaria o bien siendo complementadas con otros [18,19].

- HEH/EPH.
- HDEHP.
- Cyanex 923 (Cytec Industries Inc.)
- Cyanex 272 (Cytec Industries Inc.)
- EHEHPA.
- Cyanex 572 (Cytec Industries Inc.)
- P507 (Luoyang Aoda Chemical Co., Ltda)

La producción de tierras raras desde diferentes minerales o soluciones, contiene, como ya se ha explicado, una amplia gama de elementos con diferentes características cualitativas. La separación en forma individual y selectiva de dichos elementos es uno de

los retos más complejos y persistentes en la hidrometalurgia como disciplina. En la Figura 5 se observa el diagrama general para procesos de extracción por solventes de TTRR.



**Figura 5. Flowsheet simplificado de separación de elementos de TTRR [20].**

La ecuación general que sustenta el tratamiento de los elementos se muestra a continuación. La extracción se apoya en el mecanismo de intercambio catiónico.



Donde  $(\text{HL})_2$  es un dímero de Cyanex 572 (C572), el (a) y (o) representa la fase acuosa y orgánica, respectivamente.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Etapa de Lixiviación

Para el desarrollo de este estudio se generaron soluciones de lixiviación (PLS) a partir de las dos muestras de concentrados enviadas por la empresa Minera BioLantánidos, una muestra con alto contenido de impurezas (“concentrado 1 impuro”) y otra muestra con bajo contenido (“concentrado 2 puro”). Como agente lixiviante se empleó una solución 2 M de ácido sulfúrico.

Para efectos prácticos, se simboliza el concentrado impuro como C1I y al concentrado purificado como C2P a lo largo de todo el estudio. Además, en la Figura 6 se muestra una fotografía de los concentrados.

Con los PLS se realizaron los ensayos de extracción por solvente (SX) para evaluar el extractante Cyanex 572 de la empresa Cytec.

##### 3.1.1 Equipos y procedimientos

En un matraz aforado se preparó una solución de concentración 2 M de  $H_2SO_4$  con la cual se lixiviaron los dos tipos de concentrados. La masa de concentrado ocupada fue de 25 g. Las razones líquido sólido fueron de 10 y 20.

Las lixiviaciones se realizaron en un matraz de tres bocas sobre una placa calefactora mostrado en la Figura 7, permitiendo así el ajuste de temperatura, medida y controlada por una termocupla. Se implementó un serpentín para enfriar los gases de salida que se formaban con el incremento de la temperatura de la solución. Las imágenes del serpentín y la termocupla se muestran en la Figura 8 y 9, respectivamente.

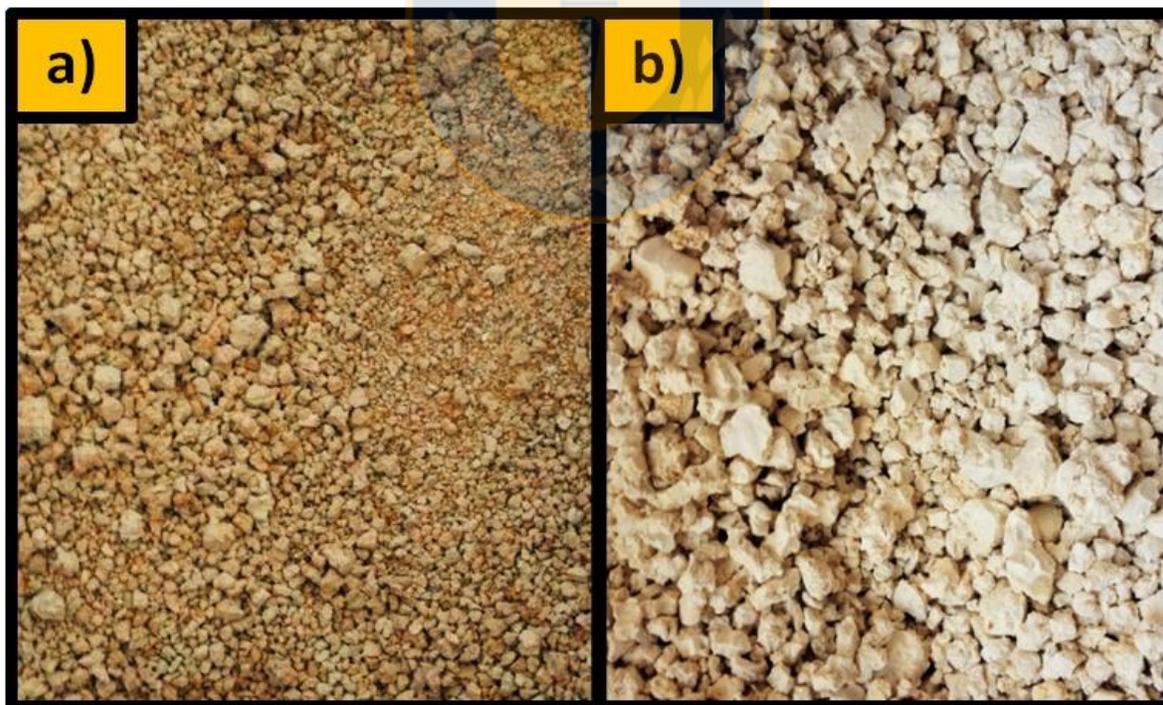
Las soluciones se prepararon en un matraz aforado formando una solución, el cual fue vaciado al matraz de tres bocas. Las temperaturas de trabajo para las experiencias de estudio fueron de 80°C y temperatura ambiente, para ambos concentrados. De esta forma, cinco pruebas se efectuaron a temperatura ambiente y otras cinco con el incremento de temperatura como se muestra en la Tabla 5. Para el caso de la temperatura de 80°C, se esperó a que la solución alcanzara dicho valor para posteriormente ingresar el concentrado y, desde ese momento, dar comienzo a la

experiencia. Las pruebas fueron realizadas a 15, 30, 60, 120 y 300 minutos. Una vez terminado el tiempo de lixiviación se efectuó una operación de enfriamiento de la solución que por consiguiente da paso al filtrado en un kit que consta de un matraz de Kitasato, embudo Erlenmeyer y papel filtro para la separación del sólido que no se disolvió. Esto se muestra en la Figura 10 y Figura 11a y 11b.

Finalmente, en la filtración, se extrajeron muestras de 200 mL del PLS obtenido para estudios posteriores.

Observación 1. Para la generación del PLS a utilizar en las pruebas de SX, se decidió realizar una segunda lixiviación recirculando al PLS que presentó los mejores resultados y cargándolo con 10 g de concentrado por cada 100 mL de solución. Este procedimiento se efectuó con ambos tipos de concentrados para obtener un PLS con altos contenidos de tierras raras en solución (PLS cargado) y una baja acidez residual.

Observación 2. Las muestras para análisis químico fueron enviadas a ActivationLabs, en la región de Coquimbo.



**Figura 6. Concentrados usados para la lixiviación. a) Concentrado Impuro ó C1I. b) Concentrado Purificado ó C2P.**



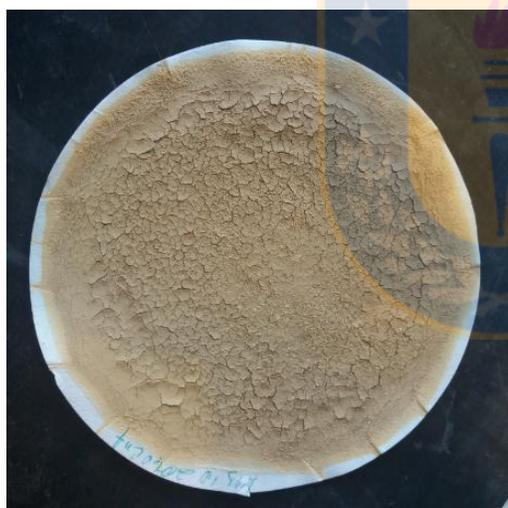
Figura 7. Matraz de tres bocas.



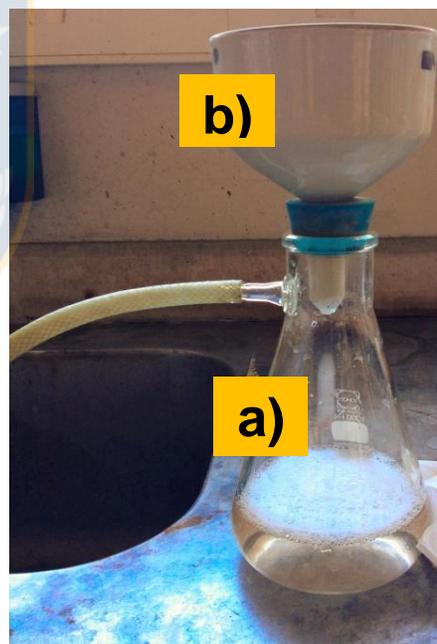
Figura 8. Serpentín



**Figura 9. Termocupla.**



**Figura 10. Residuo de lixiviación.**

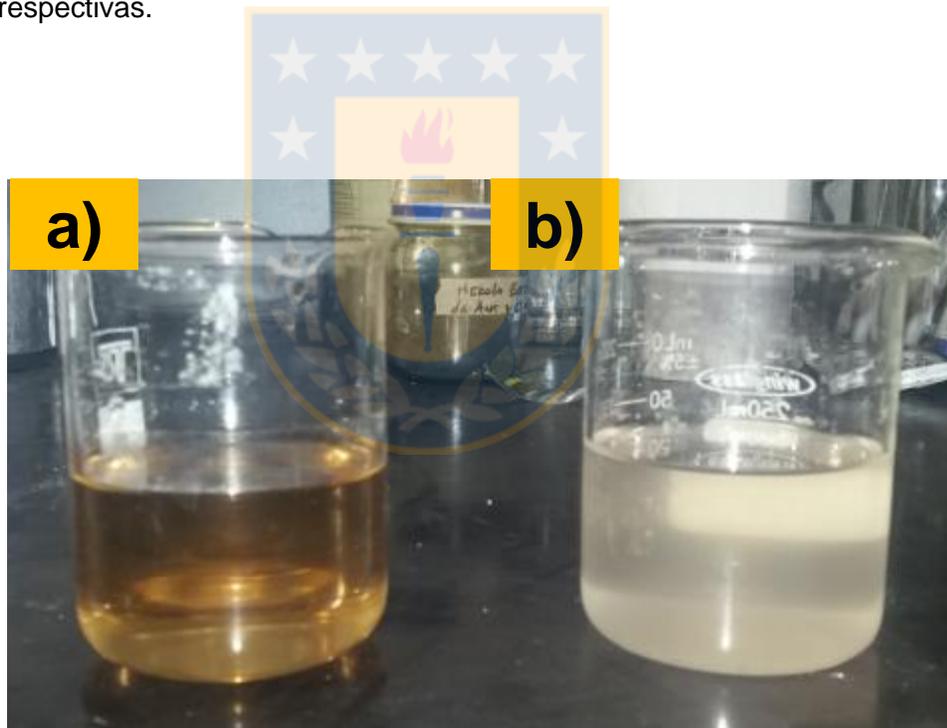


**Figura 11. a) Matraz de Kitasato.  
b) Embudo Erlenmeyer.**

**Tabla 5. Condiciones para pruebas de lixiviación preliminares.**

Condiciones	Valor
Masa concentrado	25 g
Volumen solución	500, 250 mL
Razón L/S	20 y 10
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 M
Tiempo	15, 30, 60, 120 y 300 min
Temperatura	Ambiente, 80°C

En la Figura 12 se muestran los PLS luego de las lixiviaciones, evidenciando las tonalidades respectivas.



**Figura 12. PLS producto de la lixiviación. a) PLS C1I.  
b) PLS C2P.**

### 3.2 Etapa de Extracción por Solventes

Luego de la lixiviación de cada concentrado y la obtención del respectivo PLS cargado se llevó a cabo el estudio de extracción por solvente asociado a la evaluación del extractante. Esta evaluación tuvo como objetivo evaluar el extractante Cyanex 572 para la recuperación y separación de los TTRR concentrados en el PLS. Las condiciones y las variables con las que fueron realizadas las pruebas se muestran a continuación en la Tabla 6.

**Tabla 6. Condiciones para pruebas de evaluación de extractante.**

Condiciones	Valor
Razón O/A	1/1, 2/1, 4/1 y 1/2
pH PLS cargado	0,5; 1,0 y 1,5
Solución orgánica	20% extractante y 80% diluyente
Tiempo agitación	5 min
Tiempo de separación de fases	40 min

Estas pruebas se realizaron en embudos separadores-decantadores con agitación manual. Dado esto, se puede asumir condiciones cercanas a la de equilibrio por lo que los resultados podrían utilizarse para estimar isotermas de extracción, aunque, sólo en forma parcial debido a la cantidad de ensayos que se pudieron realizar.

Además, a partir de estas condiciones, fue posible estudiar los dos tipos de PLS con la solución orgánica, modificando el pH del PLS en tres valores distintos y con variación de la razón orgánico – acuoso. Todo este proceso fue efectuado en un embudo de decantación con tiempo de agitación de 5 minutos para dar paso a la separación de fases que duró 40 minutos. En la Figura 13 se observa el embudo de decantación y el PLS con la solución orgánica en su primer contacto y sin ningún tipo de agitación. Además, en la Figura 14 se muestra un instante de la extracción tras haber realizado la agitación.

Observación 3. El ajuste de pH desde los PLS obtenidos se realizó con NaOH a una concentración de 8 M.

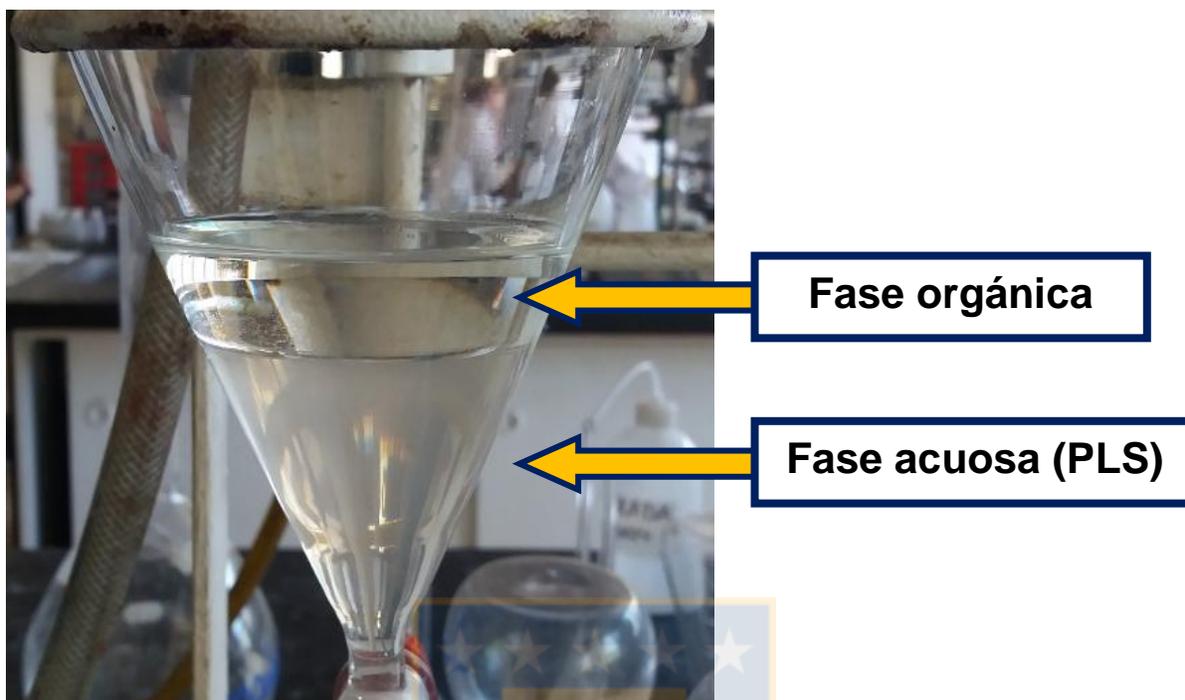


Figura 13. Fases previas a la agitación. Etapa de extracción  $\text{pH} = 1,0$ .  $\text{O/A} = 1/1$

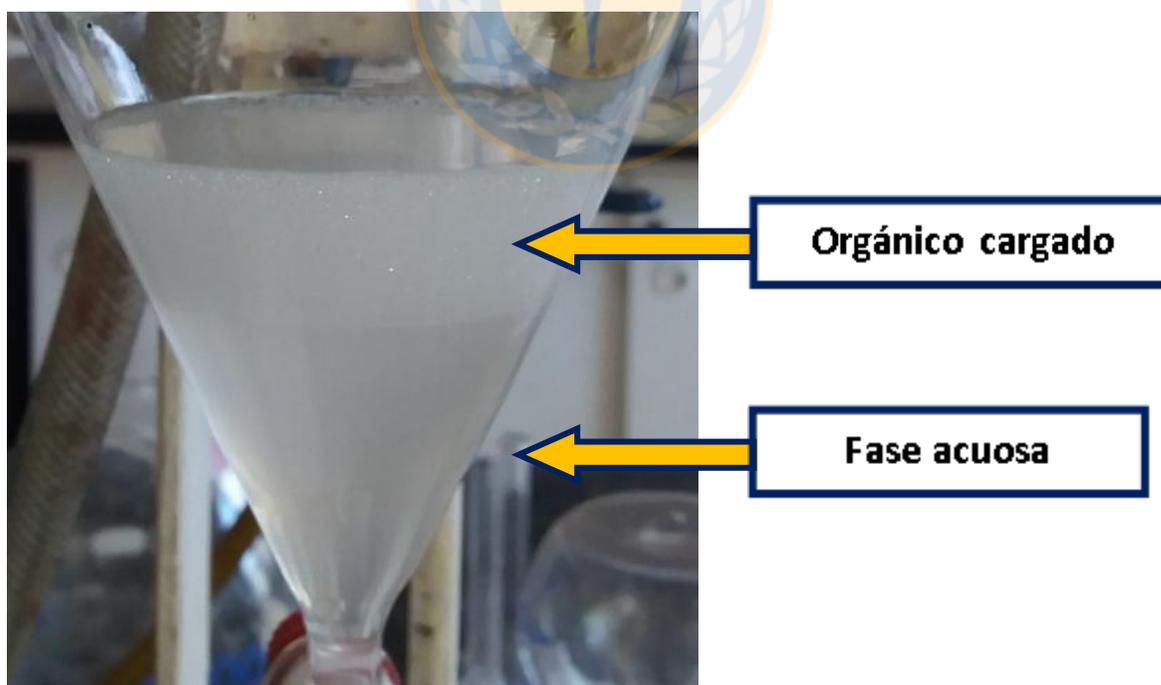


Figura 14. Fases posteriores a la agitación. Etapa de extracción  $\text{pH} = 1,0$ .  $\text{O/A} = 1/1$

Una vez finalizado este proceso, la solución acuosa de cada prueba realizada se envió a análisis químico con el objetivo de determinar cuan eficiente fue el extractante. Cabe destacar que el orgánico ya cargado se conservó para su tratamiento en re-extracción.

### 3.3 Etapa de Re - Extracción

Una vez obtenido el orgánico cargado de cada etapa de extracción, se da paso a la re-extracción del orgánico en contacto con una solución acuosa lo suficientemente ácida. De esta forma se podrá evaluar las características y el comportamiento de las soluciones orgánicas obtenidas anteriormente, cuyo objetivo principal es el de descargar y recuperar la mayor cantidad de TTRR. Las re-extracciones se realizaron desde orgánicos cargados con PLS obtenidos a pH 0,5, 1,0 y 1,5, en base a las pruebas de la etapa anterior. Las condiciones en las que se realizó la re-extracción se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 7. Condiciones para pruebas de re-extracción.**

Condiciones	Valor
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,5, 25 y 150 g/L
pH del PLS para cargar el orgánico	0,5, 1,0 y 1,5
Tiempo de agitación	5 min
Tiempo de separación de fases	40 min

A continuación, desde la Figura 15 a la Figura 17, se observan las etapas inmediatamente después a la agitación, para las concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 5,5, 25 y 150 g/L, respectivamente.

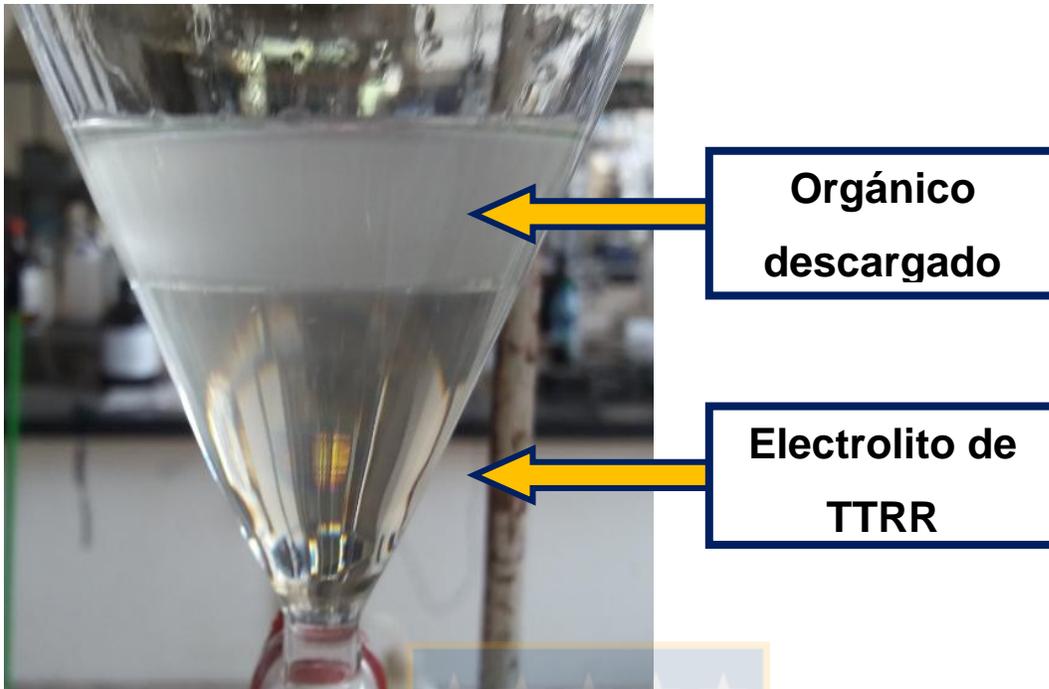


Figura 15. Re extracción - Etapa posterior a la agitación (5,5 g/L de  $H_2SO_4$ ).

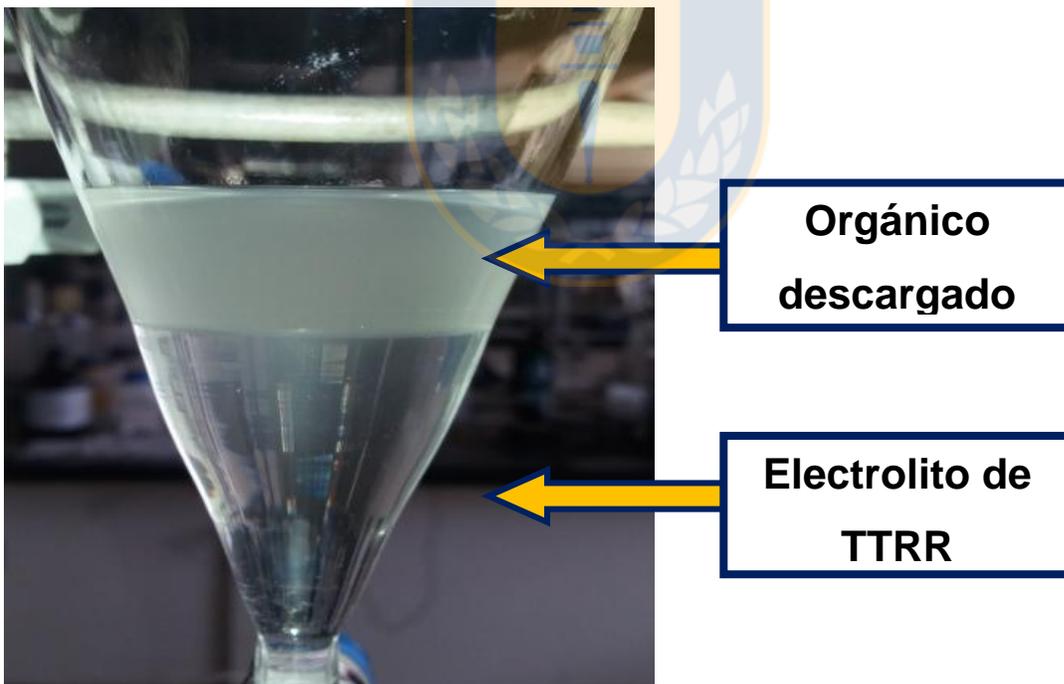


Figura 16. Re extracción - Etapa posterior a la agitación (25 g/L  $H_2SO_4$ ).

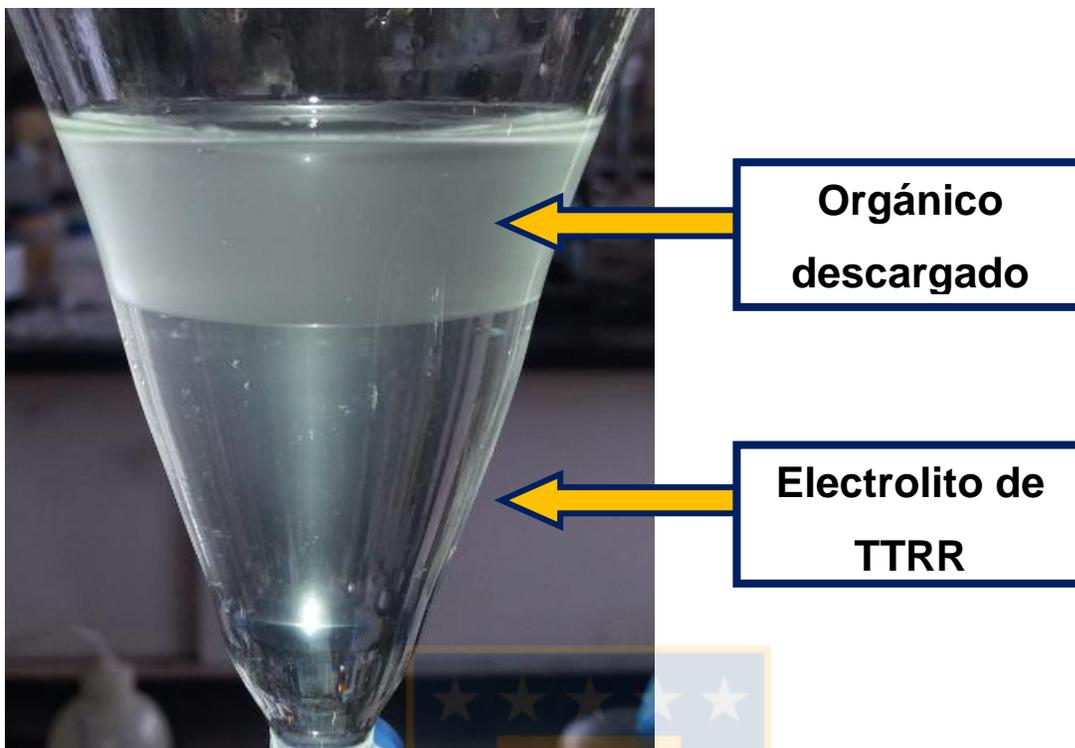


Figura 17. Re extracción - Etapa posterior a la agitación ( $150 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ ).

### 3.4 Medición de la velocidad de separación de fases

En esta sección se expone el procedimiento de medición de velocidad de separación de fases desde un PLS cargado y tratado con extractante Cyanex 572 en las etapas de extracción y posterior re-extracción, en medio sulfato y para C11 y C2P. Esta serie de estudios fueron realizados por el software Lab View.

#### 3.4.1 Velocidad de separación de fases en extracción y re-extracción

El procedimiento y la forma de operar el sistema implementado con objetivo en la medición de velocidad de separación de fases es análogo para ambas etapas (extracción y re-extracción). Las condiciones estudiadas en las pruebas de extracción se muestran en la Tabla 8, mientras que las condiciones estudiadas en las pruebas de re-extracción son mostradas en la Tabla 9.

Observación 4. Para llevar a cabo este estudio, la etapa de re-extracción tiene directa relación con el orgánico cargado de la etapa anterior (extracción), es decir, conservamos el orgánico cargado.

**Tabla 8. Condiciones de pruebas para medición velocidad de separación de fases en la extracción, ambos concentrados.**

Condiciones	Valor
Razón O/A	1/1
pH PLS	0,5, 1,0 y 1,5
Solución orgánica	20% extractante y 80% diluyente
Volumen PLS	200 mL
Volumen solución orgánica	200 mL
Tiempo total de agitación mecánica	5 min

**Tabla 9. Condiciones de pruebas para medición de velocidad de separación de fases en la re-extracción, ambos concentrados.**

Condiciones	Valor
Volumen solución orgánica cargada	200 mL
Volumen solución ácida	200 mL
Concentración ácido	150 g/L
Tiempo total de agitación mecánica	5 min

El sistema estuvo montado sobre una estructura diseñada especialmente para estas pruebas, la cual consta de un vaso precipitado (en el que fueron añadidas dichas fases), panel led para generar contraste con la solución líquida y la cámara de video pertinente, junto con el agitador mecánico y un computador anexo, permitiendo entonces la medición de la velocidad mediante el software, lo cual se muestra en la Figura 18.

El software que permitió llevar a cabo el estudio (Lab View), midió a través de la diferencia de tonalidades entre la solución orgánica y la acuosa, como la altura (en milímetros) variaba entre las soluciones a medida que trascurría el tiempo (segundos) de experimentación. En la Figura 19 se muestra el software y la forma en que mide las alturas con respecto al interfaz que detecta. En la parte derecha de la figura se muestran las posiciones del interfaz con respecto al tiempo.



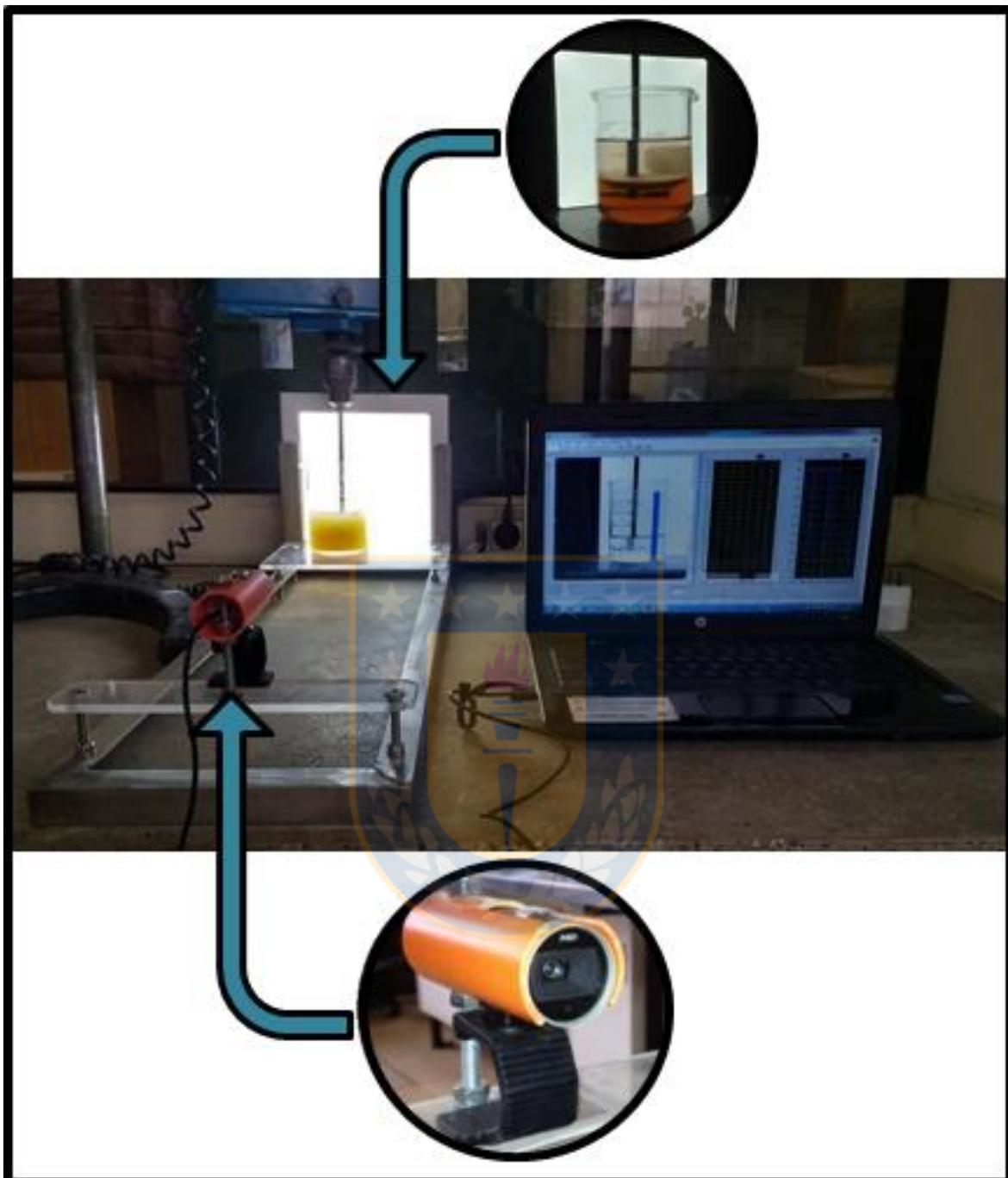
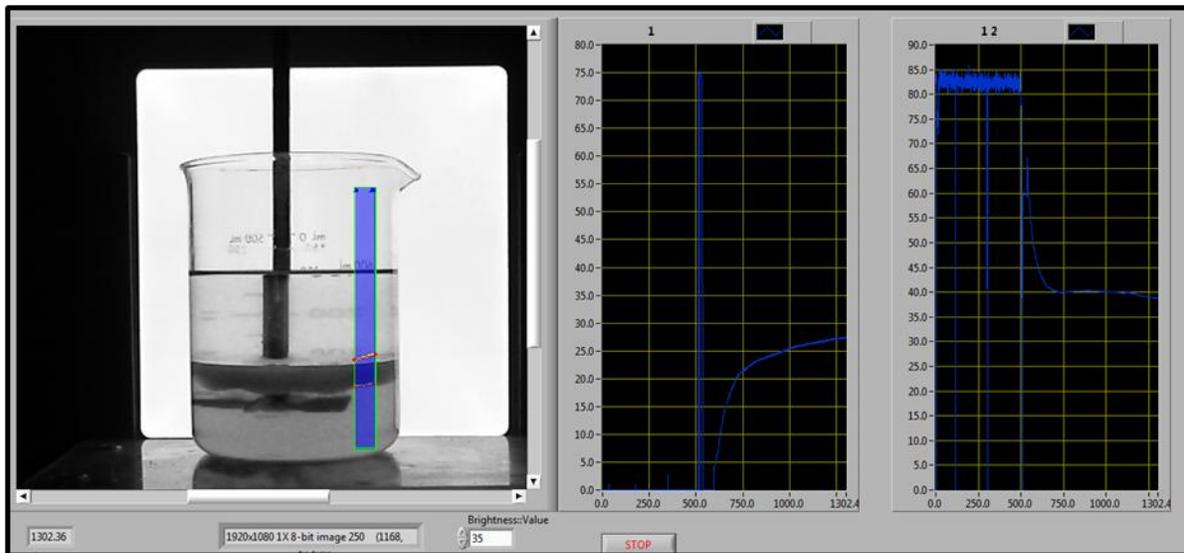


Figura 18. Estructura usada para la medición de velocidad de separación de fases.



**Figura 19. Vista del Software Lab View una vez finalizada la prueba.**

Luego de esto, los datos resultantes fueron llevados a excel y graficados, en donde se ajustó la curva según la ecuación exponencial de la forma:

$$y(t) = Kp(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) \quad (4)$$

en donde  $y$  es la altura que fue adquiriendo con respecto al tiempo ( $t$ ),  $Kp$  y  $\tau$  fueron valores calculados con solver para obtener un error mínimo. Las gráficas que se mostrarán mas adelante muestran entonces la variación de la altura (mm) en el tiempo, dado la curva ajustada a los datos experimentales con el mínimo de error asociado.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Pruebas de lixiviación

En esta sección se exponen los resultados de las pruebas con los C1I y C2P, empleando soluciones de ácido sulfúrico. Para cuantificar las pruebas de lixiviación se determinó solamente la masa de sólido disuelto.

#### 4.1.1 Pruebas de lixiviación con C1I

A continuación se muestran los resultados de las pruebas de lixiviación realizados para el C1I. En la Tabla 10 se presentan los resultados a temperatura ambiente y en la Tabla 11 los correspondientes a las pruebas realizadas a 80°C.

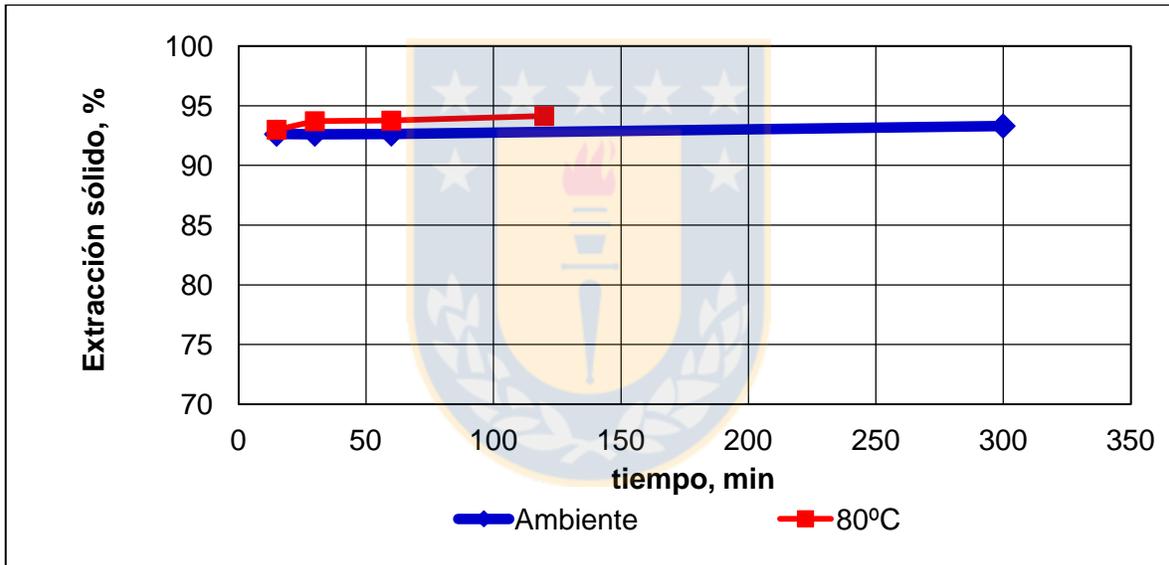
**Tabla 10. Condiciones y resultados de lixiviación a temperatura ambiente.**

Tiempo (min)	Concentrado (g)	Solución (mL)	Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Razón L/S	Residuo (g)	% Extracción de sólido
15	25	500	2	20	1,84	92,6
30	25	500	2	20	1,84	92,6
60	25	500	2	20	1,84	92,6
300	25	500	2	20	1,67	93,3
60	25	250	2	10	2,30	90,8

**Tabla 11. Condiciones y resultados de lixiviación a 80°C.**

Tiempo (min)	Concentrado (g)	Solución (mL)	Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Razón L/S	Residuo (g)	% Extracción de sólido
15	25	500	2	20	1,75	93,0
30	25	500	2	20	1,57	93,7
60	25	500	2	20	1,56	93,7
120	25	500	2	20	1,47	94,1
60	25	250	2	10	1,55	93,8

Es evidente que con base en la Tabla 10 y 11 se puede afirmar que no existe un factor asociado que sea relevante en la cinética de lixiviación, pues las variaciones porcentuales de extracción de sólido son poco significativas. Las pruebas fueron realizadas a 15, 30, 60, 120 minutos para temperatura de 80°C y 15, 30, 60 y 300 minutos para temperatura ambiente, obteniéndose recuperaciones muy similares usando una concentración 2 M de  $H_2SO_4$  y razón líquido sólido de 20. El efecto de la temperatura ambiente no refleja una variación de porcentaje de extracción de sólido relevante para este tipo de concentrado, al igual que el efecto de la temperatura de 80°C como se muestra en la Figura 20. En cuanto al tiempo de lixiviación y para ambas temperaturas las variaciones porcentuales son aproximadamente iguales. Además, la variable razón L/S no influye en forma significativa como proyección al campo de investigación.



**Figura 20. Porcentaje de extracción de sólido en función del tiempo a diferentes temperaturas para C1I.**

#### 4.1.2 Pruebas de lixiviación con C2P

A continuación se muestran los estudios de lixiviación realizados para el C2P. En la Tabla 12 y 13 se evidencian las condiciones y respectivos resultados acorde a la temperatura de operación utilizada.

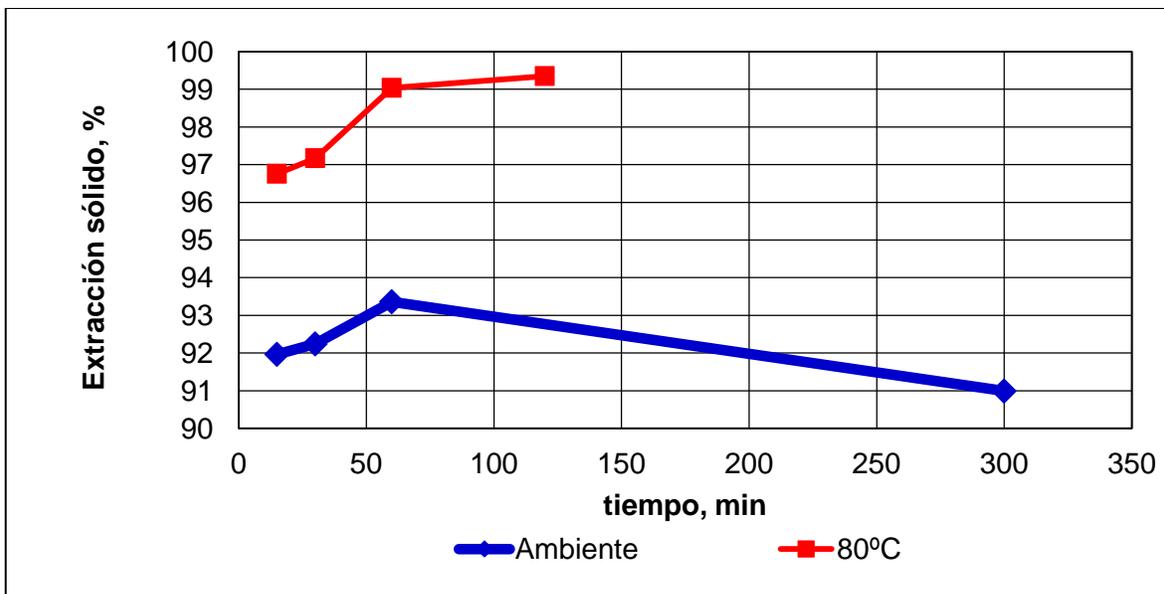
**Tabla 12. Condiciones y resultados de lixiviación a temperatura ambiente.**

Tiempo (min)	Concentrado (g)	Solución (mL)	Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Razón L/S	Residuo (g)	% Extracción de sólido
15	25	500	2	20	2,01	92,0
30	25	500	2	20	1,94	92,2
60	25	500	2	20	1,66	93,4
300	25	500	2	20	2,25	91,0
60	25	250	2	10	2,39	90,5

**Tabla 13. Condiciones y resultados de lixiviación a 80°C.**

Tiempo (min)	Concentrado (g)	Solución (mL)	Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Razón L/S	Residuo (g)	% Extracción de sólido
15	25	500	2	20	0,81	96,8
30	25	500	2	20	0,71	97,2
60	25	500	2	20	0,24	99,0
120	25	500	2	20	0,16	99,4
60	25	250	2	10	0,97	96,1

Dada las operaciones realizadas y los resultados obtenidos en cada experiencia podemos observar que frente a la variación de tiempo y temperatura dichos parámetros presentan relevancia parcial pero no poseen cualidad determinante en la lixiviación del material, ya que al aumentar la temperatura se aprecian variaciones de 2 a 3 puntos porcentuales con respecto a la máxima de extracción. En cuanto al factor tiempo, valores mayores a 60 minutos de lixiviación generan una disminución en el porcentaje de extracción sólido de a lo más 3 puntos porcentuales en temperatura ambiente, y un porcentaje de extracción de sólido aproximadamente constante a 80°C como se muestra en la Figura 21.



**Figura 21. Porcentaje de extracción de sólido en función del tiempo a diferentes temperaturas para C2P.**

En el Anexo A desde la Figura 42 a la Figura 56 se muestran las cinéticas de lixiviación de los elementos de tierras raras en forma individual y para los dos tipos de concentrados mencionados anteriormente.

#### 4.1.3 Condiciones de lixiviación para genera el PLS cargado

Tomando en cuenta la ventaja operacional de efectuar lixiviaciones a temperatura ambiente con porcentajes de extracción de sólido bastante altos, se procedió a realizar una segunda lixiviación recirculando los PLS de ambos concentrados que están asociado a tiempos de lixiviación de 60 minutos y razón L/S = 20, para la formación de un PLS cargado. Se recuerda que la recirculación de los PLS fue cargada bajo razón 10 g de cada concentrado por cada 100 mL de solución. Por consiguiente, se obtuvo una razón L/S = 6,7.

En la Tabla 14 se muestran las condiciones de operación utilizadas para la obtención del PLS cargado. Las definiciones de los valores y sus parámetros se basan en resultados de pruebas preliminares anteriores junto a lo comentado en la Observación 1.

**Tabla 14. Condiciones de lixiviación para PLS cargado.**

<b>Condiciones</b>	<b>Valor</b>
Masa concentrado	150 g
Volumen solución	1.000 mL
Razón L/S	6,7
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 M
Tiempo	60 min
Temperatura	Ambiente

Como resultado de lo anterior y desde el PLS cargado, el C1I se disolvió aproximadamente en un 90%, mientras que C2P se disolvió cerca de un 85%.

#### **4.1.4 Resultado análisis químico en pruebas de lixiviación**

A partir de los análisis químicos realizados en ActivationLabs, se obtuvieron resultados con respecto a las especies predominantes de TTRR en las muestras de PLS estudiadas y detalladas desde la Tabla 10 a Tabla 13, antes mencionadas.

En el Anexo A se encuentran las figuras graficadas según el tipo de concentrado, su temperatura y tiempo de lixiviación para cada elemento de interés. Como ya se ha mencionado, se trabajó a una concentración 2 M de ácido sulfúrico y se consideraron tiempos de lixiviación de 15, 30, 60, 120 y 300 minutos. Además, para efectos prácticos, sólo se realizaron estudios a la razón líquido sólido igual a 20. Por consiguiente, a partir de dichas gráficas se puede observar que la concentración de TTRR se encuentra en mayor cantidad para el PLS de C1I a temperatura de 80°C y 120 minutos como tiempo de lixiviación, salvo en el elemento lantano (La).

Ahora bien, para praseodimio (Pr), neodimio (Nd) y terbio (Tb), el PLS de C2P a alta temperatura tiene un comportamiento similar hasta los 60 minutos en relación al PLS de C1I.

Se observó que la relación es directamente proporcional entre el tiempo de lixiviación y la concentración del elemento para el caso del PLS de C1I. Dentro de la cualidad inestable del PLS de C2P, un punto significativo a comentar es que se generó disminución en la concentración de los elementos para tiempos de lixiviaciones sobre los 60 minutos a temperatura de 80°C, y sobre los 30 minutos a temperatura ambiente. Dado esto, para el caso el PLS purificado y sobre los 60 minutos de lixiviación, en cerio (Ce) ocurrió una disminución de 124 mg/L hasta 114 mg/L, en tulio (Tm) de 119 a 107 mg/L en iterbio (Yb) desde 537 a 482 mg/L y del lutecio (Lu) una baja de 10 mg/L como variación. Es necesario mencionar que hay ciertos elementos que tienen un máximo de concentración a un tiempo específico. Puntos destacables en el PLS impuro son para el caso del lutecio (Lu), tulio (Tm) y erbio (Er) con valores de 110 mg/L, 133 mg/L y 985 mg/L, respectivamente. El PLS purificado a alta temperatura está asociado a un tiempo ideal de 60 minutos, sin embargo a temperatura ambiente a tiempos mayores o iguales que los 60 minutos no existe evidencia de mayor concentración del elemento. Sometiendo el sistema a temperatura ambiente y considerando ambos concentrados es posible destacar que, el PLS impuro alcanza su máxima de concentración del elemento a los 300 minutos, mientras que su opuesto logra el punto más alto de concentración a los 30 minutos. Esto representa una diferencia significativa en el tratamiento de lixiviación a temperatura ambiente, puesto que se vislumbra un comportamiento completamente distintos para ambos concentrados.

Notemos que, el elemento Y (itrio) se encuentra por sobre los 5.000 ppm, para ambos concentrados y pudo ser incluido en forma gráfica. Además, el Sc no pudo ser detectado para el caso del PLS de C2P, pero si en bajísimas cantidades (entre 1 – 2 ppm) para el PLS de C1I.

#### 4.1.5 Caracterización del PLS cargado

Bajo las condiciones de lixiviación mostradas en la Tabla 14 y las muestras de C1I y C2P de TTRR se generaron los PLS cargados utilizados en las pruebas de extracción por solvente (SX). En el estudio de la lixiviación se logró disolver el 85 y 90 % de los concentrados, respectivamente.

El PLS obtenido es bastante similar respecto de los elementos de interés en ambos casos, y se caracteriza por una elevada concentración de itrio (Y) y baja concentración de europio (Eu). En la Figura 22 mostrada a continuación, se presenta la concentración de los elementos de tierras raras presente en cada PLS a escala logarítmica. Comentarios con respecto a la concentración de elementos en términos de ppm, el PLS cargado de C1I y C2P, itrio (Y) posee concentraciones superiores a los 17.500 mg/L. Además, neodimio (Nd) es el siguiente elemento con la mayor concentración, presentando valores de 6.100 y 5.500 mg/L para PLS de C1I y C2P, respectivamente. El elemento europio no alcanza concentraciones mayores a 91 mg/L para ambos PLS.

En la Figura 23 se presentan las concentraciones de impurezas analizadas en los PLS a escala logarítmica. Comentarios con respecto a la concentración de elementos en términos de ppm existe predominancia de Ca, Al, Fe y Se. Para el caso del aluminio, en el C1I se encuentra 11 veces más que en C2P, demostrando que es el principal elemento abatido en la etapa de purificación del PLS antes de la etapa de obtención del concentrado de TTRR. En el Fe también hay una diferencia importante, el C1I tiene del orden de 1.200 mg/L contra 400 mg/L en el PLS de C2P. Además, la concentración de Se es de 307 mg/L para ambos concentrados. Por otro lado, con el calcio se da el efecto inverso, 2.300 mg/L en el PLS de C1I versus 3.000 mg/L en el del C2P. Este mayor contenido de calcio en el C2P proviene de la cal utilizada en la etapa de precipitación de impurezas, previo a la obtención del concentrado puro en la empresa BioLantánidos.

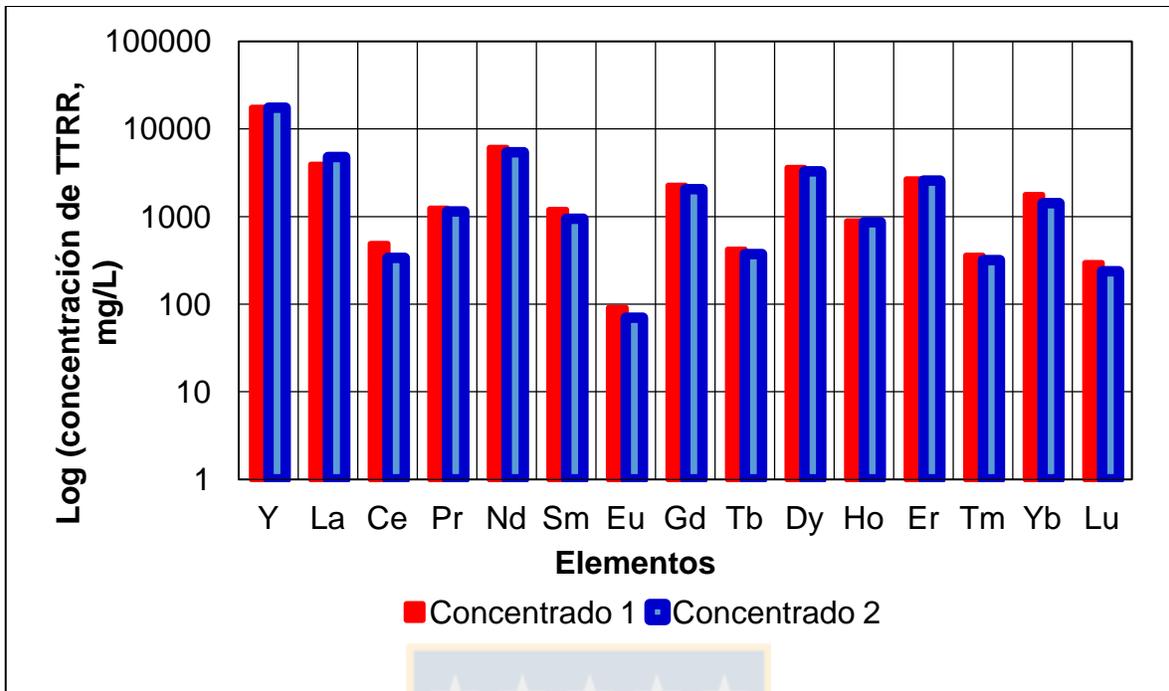


Figura 22. Concentración de elementos de TTRR en los PLS de la etapa de lixiviación a escala logarítmica.

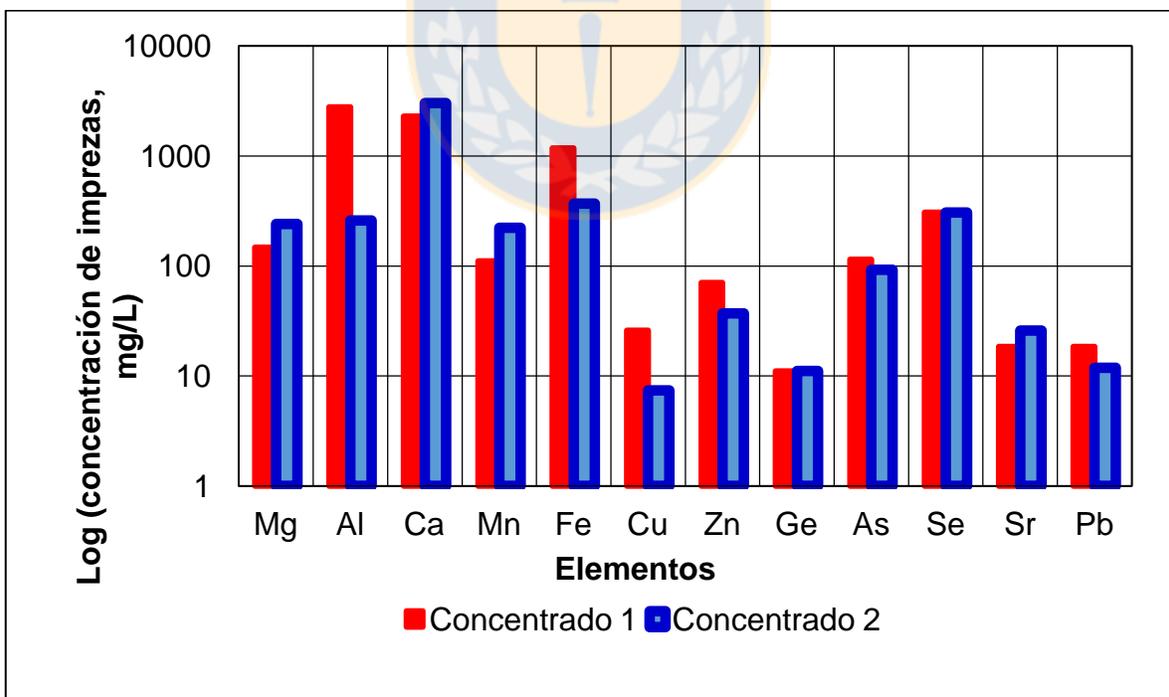


Figura 23. Concentración de impurezas en los PLS de la etapa de lixiviación a escala logarítmica.

## 4.2 Pruebas de extracción por solventes

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la captación de TTRR e impurezas desde los PLS cargados generados por la lixiviación con ácido sulfúrico de ambas muestras de concentrados (C1I y C2P) utilizando el extractante Cyanex 572. Se realizaron pruebas bajo razones O/A de 1/1, 2/1, 1/2 y 4/1, y a los pH 0,5, 1,0 y 1,5 de dicho PLS, acorde a un proceso efectuado a temperatura ambiente bajo las condiciones indicadas en la Tabla 6 anterior. En la Tabla 15 se muestra la concentración de los elementos del PLS cargado. Dentro de las dificultades encontradas en este estudio se puede mencionar la limitación de laboratorios capacitados para realizar el análisis químico de elementos de TTRR en el país, lo que impactó en los tiempos de respuesta y en la casi nula posibilidad de aclarar dudas en los resultados.

En la parte experimental se efectuaron pruebas de extracción con el PLS cargado a diferentes pH ajustado con una solución de NaOH 8 M. Debido algunos resultados de análisis químico inconsistentes, surge la incertidumbre si hubo algún grado de precipitación bajo condiciones de pH iguales o menores a 1,5, los cuales pudieron ocurrir incluso después de haber enviado las muestras al laboratorio de análisis químico. Por consiguiente, los elementos de tierras raras livianas y medianamente pesados tales como La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu, en muchos casos no reportaron resultados, lo cual se dejará explícito bajo qué condiciones y situaciones existió dicha incertidumbre durante la exposición de los resultados. Además, queda en la disyuntiva que aquellos valores captados de dichos elementos en conflicto, los cuales son aislados, tengan una veracidad proyectable al campo experimental e investigativo correspondiente.

A continuación, en la Tabla 15, se muestran las concentraciones de los elementos de TTRR en el PLS cargado.

**Tabla 15. Contenidos de elementos de tierras raras en el PLS cargado utilizado para las pruebas de extracción por solvente (mg/L).**

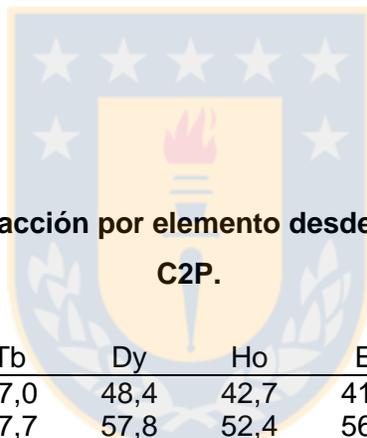
Elemento	PLS cargado C1I	PLS cargado C2P
Y	> 17.500	> 17.500
La	3.920	4.795
Ce	490	337,4
Pr	1.236	1.145
Nd	6.125	5.425
Sm	1.194	945
Eu	91	70
Gd	2.268	2.058
Tb	420	374,5
Dy	3.605	3.294
Ho	885,5	861
Er	2.678	2.580
Tm	360,5	318,5
Yb	1.775	1.428
Lu	297,5	238

#### 4.2.1 Extracción por elemento

En la Tabla 16 y 17 se presentan los valores de eficiencia de extracción obtenidas en las pruebas realizadas para ambos concentrados. En estas tablas, no se reportan las extracciones de los elementos de tierras raras en conflicto (La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu) debido a las dificultades mencionadas anteriormente con los análisis. Esta decisión garantiza una coherencia interpretativa para análisis de resultados posteriores. Sin embargo, en la Tabla 18 se muestra el resumen de extracciones más altas obtenidas, presentando dichos elementos en conflicto con el único valor porcentual reconocido por análisis químico. Las extracciones de itrio (Y) no fueron incluidas ya que los resultados otorgados por ActivationLabs fueron informados en forma no absoluta (>17.500 mg/L), lo que afectó posteriores balances del elemento.

**Tabla 16. Porcentaje de extracción por elemento desde soluciones de lixiviación en C1I.**

O/A	pH	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1/1	0,5	-	-	-	-	-	-	51,1	51,3
1/1	1,0	22,0	24,8	28,7	30,8	30,9	36,8	38,0	47,9
1/1	1,5	-	60,7	52,6	49,0	51,4	63,4	71,7	77,1
2/1	0,5	46,6	31,9	26,6	23,1	23,4	31,5	43,6	57,0
2/1	1,0	64,6	45,7	37,3	32,8	39,1	62,0	80,9	88,6
2/1	1,5	-	68,8	55,3	47,6	53,3	71,7	85,4	90,6
1/2	0,5	61,4	44,3	36,2	29,4	26,4	27,6	21,7	27,7
1/2	1,0	-	59,8	45,6	34,4	28,7	34,8	44,8	58,7
1/2	1,5	73,7	56,4	45,6	38,2	36,5	49,0	65,9	77,1
4/1	0,5	41,4	27,4	23,2	21,5	24,6	39,5	57,3	68,7
4/1	1,0	-	46,2	38,1	34,7	44,4	68,4	86,3	91,6
4/1	1,5	71,2	57,6	54,0	54,4	68,1	87,5	95,3	97,3



**Tabla 17. Porcentaje de extracción por elemento desde soluciones de lixiviación en C2P.**

O/A	pH	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1/1	0,5	-	57,0	48,4	42,7	41,8	47,6	58,3	69,7
1/1	1,0	-	67,7	57,8	52,4	56,6	72,1	85,5	91,2
1/1	1,5	-	68,2	60,5	58,8	67,9	84,0	93,0	96,2
2/1	0,5	67,6	52,7	47,8	45,5	51,2	66,1	81,5	88,7
2/1	1,0	-	75,2	72,4	72,8	80,0	90,9	96,3	97,9
2/1	1,5	-	76,0	70,0	68,4	76,3	89,3	95,4	97,5
1/2	0,5	75,1	58,9	51,4	45,1	43,0	42,5	35,3	35,3
1/2	1,0	77,5	61,0	49,6	41,0	39,5	52,9	70,6	80,3
1/2	1,5	-	66,9	59,0	53,7	56,2	69,9	83,6	89,9
4/1	0,5	-	63,2	57,2	56,1	63,7	80,2	91,7	95,4
4/1	1,0	-	74,6	67,5	64,8	75,2	89,6	96,1	97,9
4/1	1,5	86,2	74,1	69,0	69,3	80,5	92,8	97,3	98,7

**Tabla 18. Resumen extracciones más altas obtenidas en las pruebas de SX.**

	C1I				C2P			
	PLS (mg/L)	pH	O/A	%E	PLS (mg/L)	pH	O/A	%E
La	3.920	0,5	4/1	83	4.795	-	-	-
Ce	490	0,5	4/1	88	337,4	-	-	-
Pr	1.236	0,5	4/1	88	1.145	-	-	-
Nd	6.125	0,5	4/1	86	5.425	-	-	-
Sm	1.194	1,0	2/1	91	945	0,5	1/2	97
Eu	91	1,0	2/1	84	70	-	-	-
Gd	2.268	1,5	1/2	74	2.058	1,5	4/1	86
Tb	420	1,5	2/1	69	374,5	1,5	2/1	76
Dy	3.605	1,5	2/1	55	3.294	1,0	2/1	72
Ho	885,5	1,5	4/1	54	861	1,0	2/1	73
Er	2678	1,5	4/1	68	2.580	1,5	4/1	81
Tm	360,5	1,5	4/1	88	318,5	1,5	4/1	93
Yb	1775	1,5	4/1	95	1.428	1,5	4/1	97
Lu	297,5	1,5	4/1	97	238	1,5	4/1	99

Los resultados para la etapa de extracción son en general mejores para el PLS obtenido de la lixiviación de C2P por sobre los del PLS de C1I. Dentro de los elementos evaluados se destacan las altas extracciones de tulio, iterbio y el lutecio que sobrepasan el 90%, junto a elementos tales como gadolinio, terbio, disprosio, holmio y erbio que alcanzan extracciones máximas entre 72 y 86%.

Además, en el Anexo B desde la Figura 57 a la Figura 79, se encuentran los resultados graficados de los porcentajes de captación de los elementos en función de los distintos pH estudiados, de acuerdo con las razones O/A mencionadas para ambos concentrados. Considerando los PLS de C1I y C2P, y remitiéndonos a elementos tales como Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, se observó un máximo de captación a pH = 1,5 y un mínimo a pH = 0,5. La razón O/A de 4/1 presentó el comportamiento con mayor estabilidad bajo todo rango de pH (en comparación a las otras razones), acompañado de altos porcentajes de extracción de los elementos aún a pH = 0,5. Punto relevante a destacar es el comportamiento análogo frente a variaciones de las variables de estudio y sus porcentajes de captación para iterbio y lutecio, en ambos concentrados. Comentarios con mayor detenimiento se realizan en el segmento «4.2.5 Observaciones en la extracción de TTRR».

#### 4.2.2 Coeficiente de distribución

Los valores de los coeficientes de distribución (D) presentados en la Tabla 19 para las pruebas con PLS de C1I, muestran que el iterbio y el lutecio presentan los valores más altos, observándose además que el coeficiente aumenta al aumentar el pH. El gadolinio y el terbio presentan también algunos valores mayores que uno, pero, con una respuesta un tanto aleatoria, lo que le da incertidumbre a esos resultados. Los resultados de la Tabla 20 para el PLS de C2P son bastante más favorables con valores del coeficiente de distribución del orden de 20 en varios casos para el lutecio y del orden de 10 para el iterbio.

Se incluyen además, en ambos concentrados, los elementos de tierras raras en conflicto, reflejando en qué casos existe la identificación del elemento en forma aislada y con cierta incertidumbre dado el análisis químico. Casos contrarios se expresan con un guión como símbolo de no identificación del elemento por análisis químico.

El coeficiente de distribución se calcula como por ejemplo para el lutecio:

$$D_{Lu} = \frac{[Lu]_{Fo}}{[Lu]_{Aq}} \quad (5)$$

Con:

$D_{Lu}$ : Coeficiente de distribución del lutecio

$[Lu]_{Fo}$ : Concentración del lutecio en fase orgánica

$[Lu]_{Aq}$ : Concentración del lutecio en el acuoso en equilibrio.

**Tabla 19. Coeficiente de distribución para el extractante Cyanex 572 y PLS obtenido desde C1I.**

O/A	pH	Coeficiente de distribución													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4/1	1,5	-	-	-	-	-	-	0,7	0,4	0,4	0,4	0,6	2,0	5,7	10,0
	1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	0,2	0,2	0,6	1,8	3,0
	0,5	1,4	2,1	2,1	1,7	0,9	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,6
2/1	1,5	-	-	-	-	-	-	-	1,3	0,7	0,6	0,7	1,5	3,3	5,4
	1,0	-	-	-	-	5,8	2,9	1,1	0,5	0,4	0,3	0,4	1,0	2,4	4,3
	0,5	-	-	-	-	2,3	1,2	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,8
1/1	1,5	-	-	-	-	-	-	-	1,8	1,3	1,2	1,3	2,0	2,9	3,8
	1,0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	1,1
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,3
1/2	1,5	-	-	-	-	-	-	6,4	3,1	2,1	1,6	1,5	2,3	4,5	7,7
	1,0	-	-	-	-	-	-	-	3,5	2,1	1,4	1,1	1,4	2,0	3,3
	0,5	-	-	-	-	-	9,8	3,7	2,0	1,5	1,1	1,0	1,1	0,8	1,1

**Tabla 20. Coeficiente de distribución para el extractante Cyanex 572 y PLS obtenido desde C2P.**

O/A	pH	Coeficiente de distribución													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4/1	1,5	-	-	-	-	-	-	1,7	0,8	0,6	0,7	1,2	3,6	9,9	21,7
	1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,6	0,5	0,9	2,4	6,8	12,9
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4	0,4	0,5	1,1	3,1	5,7
2/1	1,5	-	-	-	-	-	-	-	1,8	1,3	1,3	1,8	4,7	11,6	21,4
	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,7	1,5	1,5	2,3	5,6	14,4	25,8
	0,5	-	-	-	-	-	-	1,2	0,7	0,6	0,5	0,6	1,1	2,5	4,4
1/1	1,5	-	-	-	-	-	-	-	2,5	1,8	1,7	2,4	5,9	14,8	28,2
	1,0	-	-	-	-	-	-	-	2,4	1,6	1,3	1,5	3,0	6,6	11,5
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	1,6	1,1	0,9	0,9	1,1	1,7	2,7
1/2	1,5	-	-	-	-	-	-	-	4,7	3,4	2,8	3,0	5,3	11,5	19,9
	1,0	-	-	-	-	-	-	7,8	3,7	2,4	1,7	1,7	2,7	5,5	9,2
	0,5	-	-	-	-	63,3	-	6,9	3,4	2,6	2,0	1,9	1,8	1,4	1,4

### 4.2.3 Isotermas de extracción

En las Figuras 24 a la 29 se muestran las isotermas de equilibrio determinadas en función de los resultados obtenidos para el tulio, iterbio y lutecio, los cuales representan los elementos con resultados más significativos en la etapa de extracción por solventes. De estas figuras se puede ver que la isoterma a pH 1,5 es la más favorable para los tres elementos y a pH 0,5 la menos favorable, en los casos correspondientes. Al comparar los resultados entre el PLS de C1I y C2P, se observa que los resultados son más favorables para el purificado.

Considerando la situación del elemento tulio a pH 1,5 con el PLS de C1I, se logró obtener un refino con 45 mg/L a partir de los 360 mg/L que tiene el PLS (Figura 24), mientras que la isoterma obtenida con el PLS de C2P, para el mismo elemento y el mismo pH, se podría llegar a menos de 25 mg/L de tulio en el refino (Figura 25).

Otro punto significativo es el de la comparación entre las Figura 28 y Figura 29. Notemos que para el lutecio por ejemplo, a pH 1,5 con el PLS de C1I se podría obtener un refino con 8 mg/L a partir de los 297 mg/L que tiene el PLS, mientras que la isoterma obtenida con el PLS de C2P, para el mismo elemento y el mismo pH, se podría llegar a valores de 3 mg/L de lutecio en el refino.

Cabe destacar que se debió considerar algún punto con coeficiente de distribución menor a uno, con el único fin de evaluar y evidenciar una tendencia clara en las isotermas representadas que reflejaron inestabilidad. Esto corresponde a los PLS de concentrados con pH = 0,5.

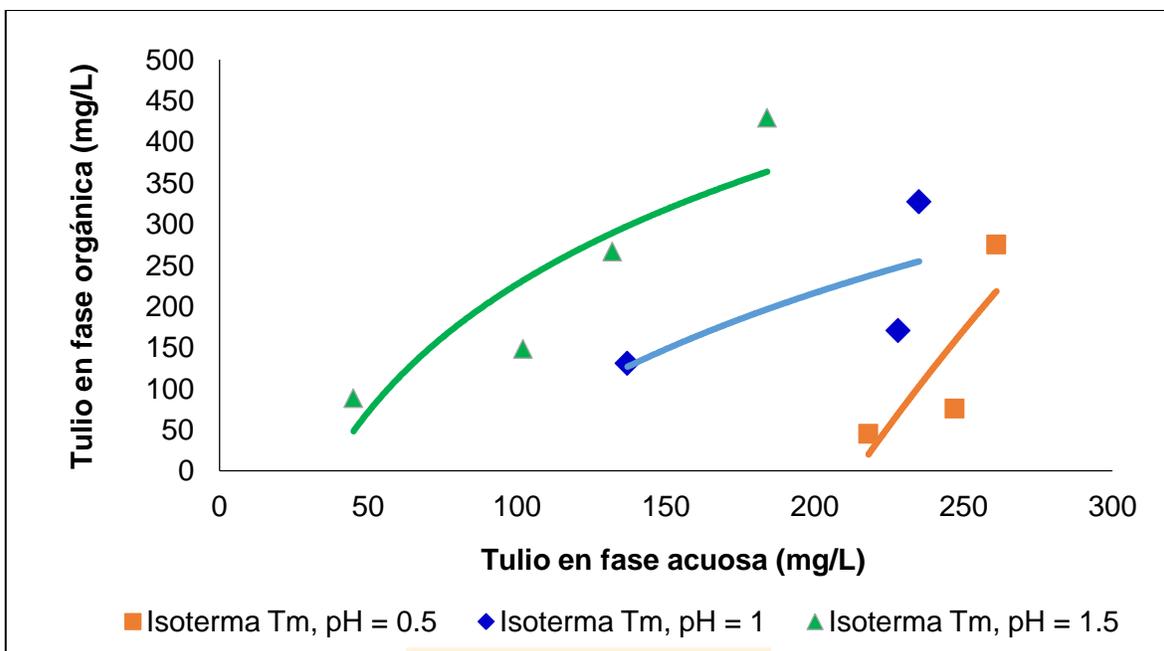


Figura 24. Isotherma de extracción para tulio (Tm) desde PLS de C1I.

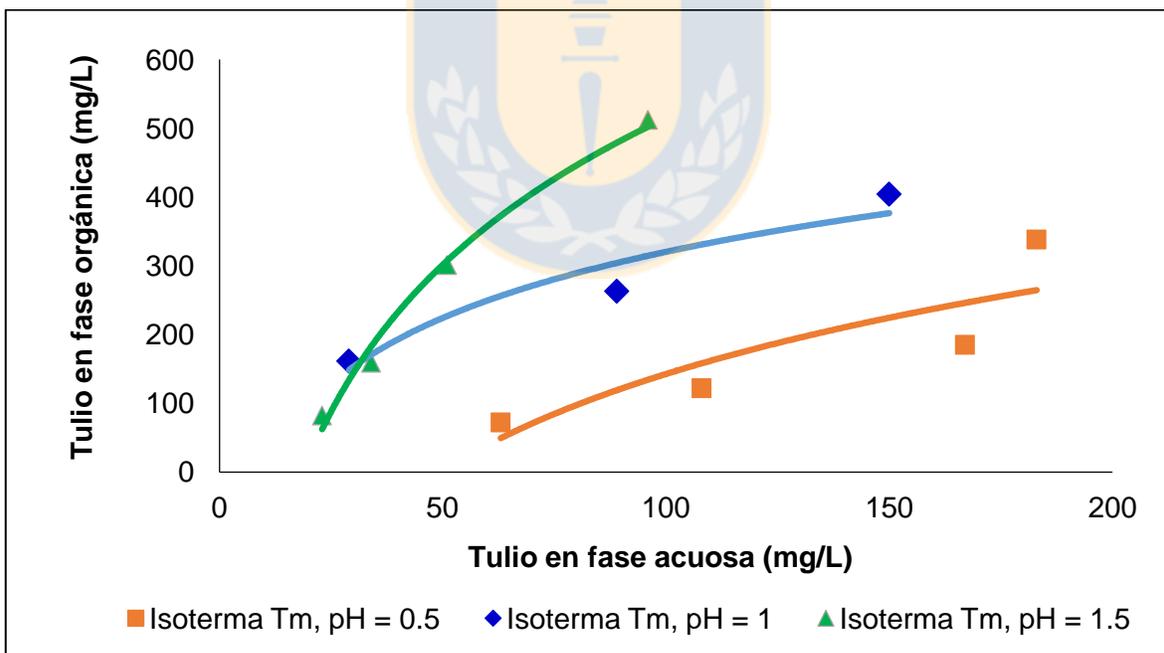


Figura 25. Isotherma de extracción para tulio (Tm) desde PLS de C2P.

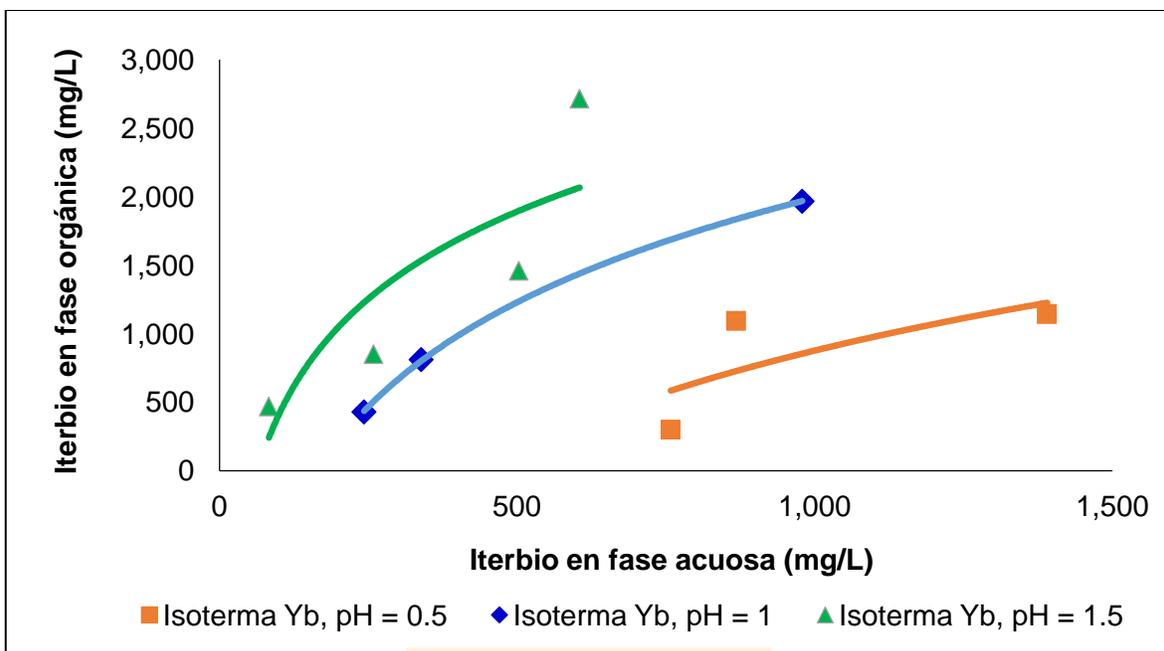


Figura 26. Isoterma de extracción para iterbio (Yb) desde PLS de C1I.

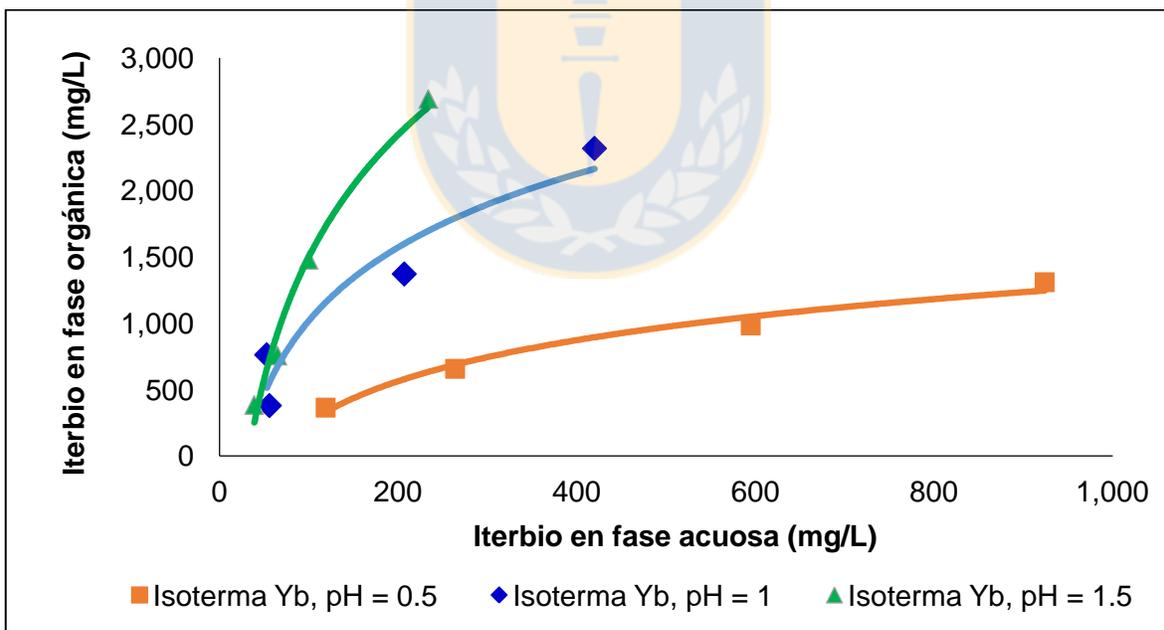


Figura 27. Isoterma de extracción para iterbio (Yb) desde PLS de C2P.

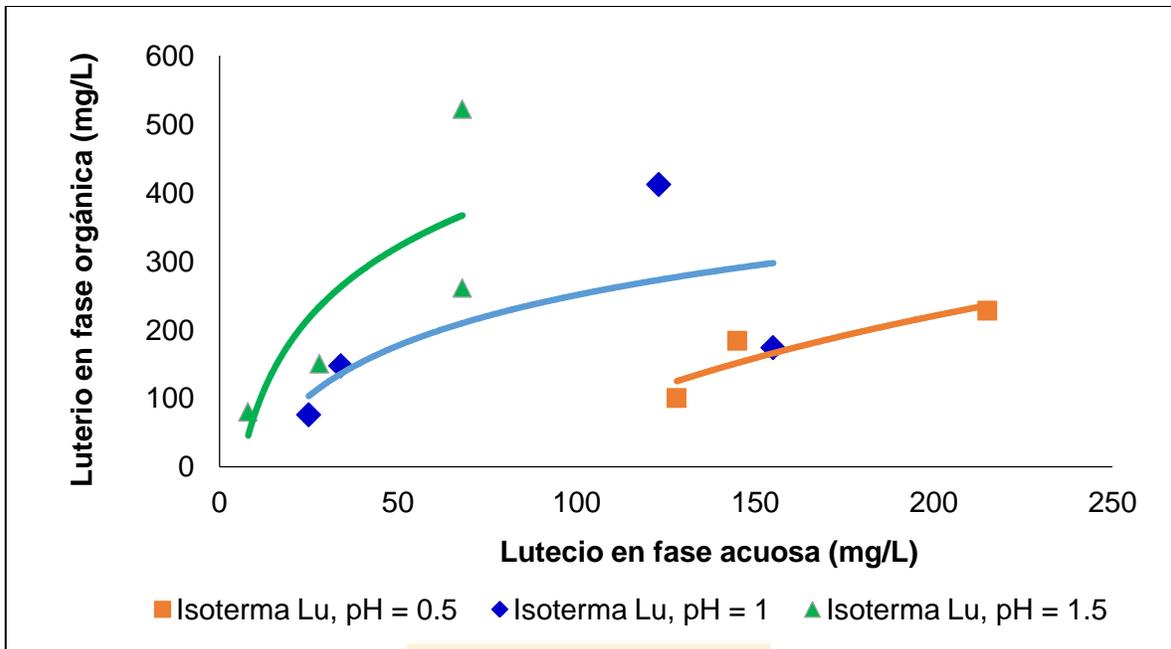


Figura 28. Isotherma de extracción para lutecio (Lu) desde PLS de C1I.

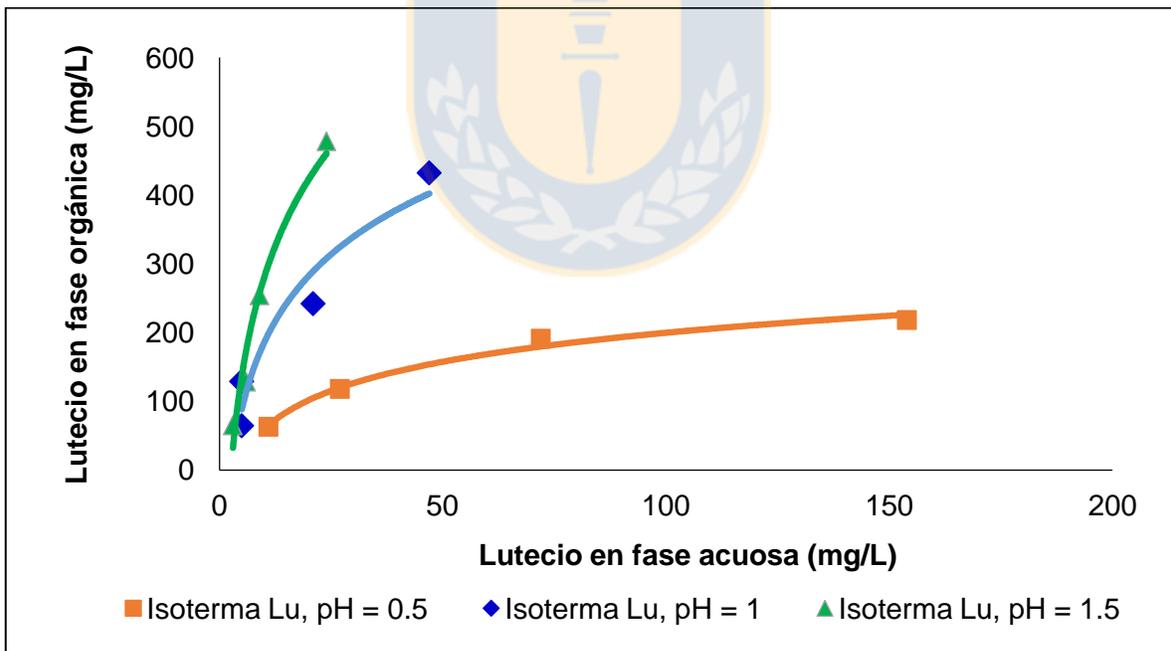


Figura 29. Isotherma de extracción para lutecio (Lu) desde PLS de C2P.

#### 4.2.4 Comportamiento de impurezas

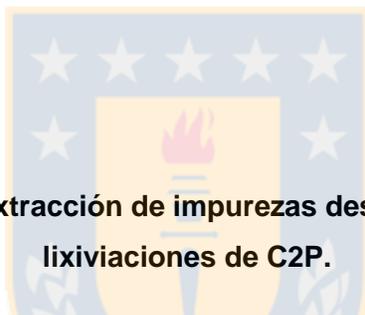
En la Tabla 21 se expresa la concentración de impurezas en los respectivos PLS y en las Tablas 22 y 23 se muestran las extracciones de impurezas bajo las diferentes condiciones evaluadas. Notar que, las mayores extracciones están asociadas a los elementos de mayor concentración y que corresponden a Fe y Ca, resultado que se repite para el PLS del concentrado impuro y del purificado. Ahora bien, elementos tales como Zn y As, posee porcentajes de extracción relativamente significativos, sobre todo para el concentrado puro en donde alcanza valores de 48 y 65%, respectivamente, sin embargo su concentración en el PLS es baja. Además, en la Tabla 24 se muestra el resumen de los porcentajes de extracción más altos en términos de la impureza y su concentración en el PLS de interés, en etapa de extracción.

**Tabla 21. Concentración de impurezas en el PLS generado para ambos concentrados (mg/L).**

Elemento	PLS cargado C1I	PLS cargado C2P
Mg	148	240,5
Al	2.793,5	259
Ca	2.294	3.034
Mn	111	222
Fe	1.184	370
Cu	25,9	7,4
Zn	70,3	37
Ge	11,1	11,1
As	114,7	92,5
Se	307,1	307,1
Sr	18,5	25,9
Pb	18,5	11,84

**Tabla 22. Porcentaje de extracción de impurezas desde PLS producido por las lixiviaciones de C1I.**

O/A	pH	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr	Pb
1/1	0,5	-	28,4	72,8	27,9	48,1	45,9	47,4	64,0	49,4	55,1	51,4	49,2
1/1	1,0	-	5,3	53,6	0,9	54,8	26,6	28,9	9,9	11,1	10,1	24,3	24,9
1/1	1,5	-	18,4	81,9	9,9	67,5	34,4	37,4	82,0	36,4	42,4	45,9	<1
2/1	0,5	8,8	<1	79,3	<1	38,3	<1	11,8	99,1	1,5	5,6	<1	55,7
2/1	1,0	2,0	<1	86,7	<1	65,8	<1	16,1	55,0	13,7	24,1	<1	17,8
2/1	1,5	8,8	<1	86,7	<1	69,6	11,2	24,6	64,0	32,0	45,3	<1	49,7
1/2	0,5	12,2	<1	81,3	<1	32,4	<1	17,5	82,0	9,3	15,7	67,6	67,0
1/2	1,0	2,0	<1	84,7	<1	61,1	<1	13,2	82,0	18,9	30,3	45,9	62,2
1/2	1,5	15,5	<1	85,8	<1	74,2	<1	21,8	82,0	21,5	30,6	45,9	<1
4/1	0,5	5,4	<1	77,8	<1	43,8	<1	11,8	82,0	4,1	8,8	<1	<1
4/1	1,0	<1	<1	85,6	<1	56,1	<1	14,7	55,0	20,7	29,3	<1	55,7
4/1	1,5	15,5	<1	86,1	<1	61,1	<1	27,5	55,0	40,7	50,2	<1	<1



**Tabla 23. Porcentaje de extracción de impurezas desde PLS producido por las lixiviaciones de C2P.**

O/A	pH	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr	Pb
1/1	0,5	4,4	7,3	84,2	23,4	58,1	32,4	27,0	82,0	24,3	30,0	61,4	17,2
1/1	1,0	-	26,6	89,6	32,4	77,0	59,5	40,5	82,0	47,0	51,2	61,4	22,3
1/1	1,5	-	20,8	89,3	27,9	86,5	59,5	35,1	82,0	48,1	52,1	61,4	<1
2/1	0,5	21,0	22,8	82,5	32,4	70,3	59,5	37,8	-	35,1	38,1	22,8	40,0
2/1	1,0	-	47,9	91,1	50,5	-	73,0	56,8	-	65,4	67,8	22,8	45,1
2/1	1,5	-	30,5	88,6	45,9	-	45,9	48,6	-	60,0	63,9	22,8	<1
1/2	0,5	12,7	20,8	86,6	27,9	29,7	45,9	35,1	82,0	30,8	34,5	61,4	35,0
1/2	1,0	-	7,3	89,1	18,9	63,5	45,9	27,9	82,0	36,2	40,7	61,4	24,8
1/2	1,5	12,7	20,8	88,6	32,4	71,6	18,9	40,5	82,0	44,9	48,9	61,4	50,2
4/1	0,5	-	32,4	85,0	36,9	-	59,5	40,5	55,0	47,0	50,5	3,5	<1
4/1	1,0	-	17,0	89,8	27,9	67,6	59,5	37,8	55,0	57,8	60,9	3,5	<1
4/1	1,5	-	13,1	88,6	27,9	70,3	59,5	35,1	55,0	60,0	63,2	3,5	4,6

**Tabla 24. Resumen de concentraciones de impurezas desde PLS y porcentajes de extracción en las pruebas de SX.**

Elemento	PLS de C1I		PLS de C2P	
	(ppm)	% E	(ppm)	% E
Mg	148	0 - 15	240,5	0 - 21
Al	2.793,5	0 - 28	259	7 - 48
Ca	2.294	54 - 87	3.034	82 - 91
Mn	111	0 - 28	222	19 - 50
Fe	1.184	32 - 74	370	0 - 86
Cu	25,9	0 - 34	7,4	19 - 73
Zn	70,3	12 - 37	37	27 - 49
Ge	11,1	10 - 99	11,1	0 - 82
As	114,7	1 - 49	92,5	24 - 65
Se	307,1	6 - 55	307,1	30 - 68
Sr	18,5	0 - 68	25,9	3 - 61
Pb	18,5	0 - 67	11,84	0 - 50

Altos contenidos de Ca, Fe y Ge destacan en la captación de las impurezas en ambos concentrados. Este último, logró obtener porcentajes de extracción de 80% a todo rango de pH para razones O/A de 1/1 y 1/2. Punto importante a destacar es la presencia de As, con valores desde 24 a 65% para el PLS de C2P y 1 a 49% para el PLS de C1I. El Al tuvo un comportamiento un tanto errático, para el PLS purificado la extracción varió entre 10 y 30% sin una tendencia clara y con dos valores extremos de 7 y 48%. Para el PLS impuro hay mayor incertidumbre con el Al, también sin una tendencia que explique el comportamiento. En general se puede decir que el Cyanex 572 co-extrae altos niveles de Ca, Fe y Ge, y bajos niveles de Al. Cabe mencionar que el error asociado a los análisis no permite ser más preciso.

Otra impureza que se co-extrae en forma significativa es Se, cuya extracción llega a superar el 50% y su concentración de 307 ppm en ambos PLS lo ubica como una de las impurezas relevantes.

## 4.2.5 Observaciones en la Extracción de TTRR

### 4.2.5.1 PLS cargado de C11

Con base en el Anexo B se encuentran los elementos de TTRR considerados livianos (La, Ce, Pr, Nd) y medianamente pesados (Sm, Eu y Gd) [11]. Para los elementos La, Ce, Pr y Nd, la captación sugiere un comportamiento análogo entre ellos, en donde los mayores porcentajes están vinculados a pH 0,5, además a pH 1,0 se detectó un porcentaje aproximadamente constante de extracción igual a 20%. Para el caso del samario (Sm), el porcentaje más alto de captación se da a pH 1,0 con un valor de 90%. Elementos de tierras raras medianamente pesados tales como europio (Eu) presenta un aumento de 81 a 84% de extracción desde pH 0,5 a 1,0, respectivamente, y a pH 1,5 no existe registro de extracción. Para gadolinio (Gd), en la Figura 63, existe una relación directamente proporcional entre el pH y su máxima de extracción con un mínimo de 41% a pH 0,5 y un máximo de 74% a pH 1,5.

Los porcentajes más bajos de captación se encuentran entre los pH 0,5 para los elementos de TTRR considerados pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu). El porcentaje de captación del elemento terbio (Tb) aumenta desde un pH 0,5 a pH 1,5 para toda razón O/A exceptuando O/A = 1/2. Elementos tales como (holmio) Ho, (erbio) Er y (tulio) Tm alcanzan sus porcentajes nulos a pH 0,5. En términos generales, los puntos porcentuales más elevados son a pH 1,5, en donde el caso más significativo es para el lutecio (Lu), con porcentajes de captación sobre el 70% e incluso cercanos al 100%. Para este tipo de PLS las extracciones más destacables son las de (tulio) Tm, (iterbio) Yb y (lutecio) Lu.

### 4.2.5.2 PLS cargado de C2P

En el Anexo B se encuentran graficados los elementos del concentrado 2 de TTRR. Para elementos tales como La, Ce, Pr, Nd, y Eu no existe captación a ningún pH y razón O/A.

La Figura 71 muestra el porcentaje de captación del samario (Sm), cuya única razón O/A es 1/2 a un único pH de 0,5. La Figura 72 muestra el comportamiento de gadolinio (Gd), cuyas máximas porcentuales son directamente proporcional entre la variación de pH y la

extracción del elemento. Para los elementos Tb y Dy los valores porcentuales más bajos ocurren a pH 0,5 con 53 y 48% de extracción, respectivamente. La captación de tulio (Tm) obtiene porcentajes por sobre el 85% en pH 1,0 y 1,5.

Finalmente, elementos tales como Yb y Lu, poseen un comportamiento análogo frente a las variaciones de pH. A razón O/A 4/1, el iterbio se logra captar por sobre un 90% y el lutecio por sobre un 95%, ambos a cualquier pH de trabajo.

En términos generales se puede apreciar que para cada una de las pruebas realizadas, el extractante Cyanex 572 tiende a cargar la solución orgánica con tierras raras pesadas por sobre las tierras raras livianas o medianamente pesadas. Esto se produce para ambos PLS de concentrados en etapa de extracción, cuya tendencia es similar. Además, las extracciones más destacables son para (tulio) Tm, (iterbio) Yb y (lutecio) Lu, característica compartida con el PLS del concentrado 1.

### 4.3 Pruebas de Re - Extracción

En la etapa de re-extracción se evaluó el efecto de la concentración de  $H_2SO_4$  (5,5, 25 y 150 g/L) y se mantuvieron constantes las otras variables. La fase orgánica cargada utilizada en estas pruebas corresponde a los orgánicos cargados a pH 0,5, 1,0 y 1,5 y a las razones O/A de extracción (4/1, 2/1, 1/1, 1/2) desde SX, repitiendo esta condición para los PLS generados con concentrado impuro y purificado.

Los resultados no son concluyentes debido a inconsistencias generadas por los resultados de los análisis químicos impidiendo el cálculo de la eficiencia de re-extracción en algunas de las experiencias. En las Tablas 25 y 26 se presentan las eficiencias de re-extracción que fue posible calcular para los elementos no conflictivos acorde a la etapa de extracción. De éstas tablas se observa en general bajos niveles de re-extracción, tanto desde la fase orgánica cargada con PLS del concentrado impuro como de la fase orgánica cargada con PLS del concentrado purificado. Como tendencia general no hay diferencias importantes entre los resultados de los orgánicos cargados con PLS del concentrado purificado o impuro y se observa además que la eficiencia de re-extracción se ve favorecida con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico. Elementos tales como Tm, Yb y Lu se logran re-extraer en forma eficiente con 150 g/L de  $H_2SO_4$ . Las

variables consideradas para la carga previa del orgánico, es decir, el pH del PLS y razón O/A, no se observa con un efecto claro sobre la eficiencia de re-extracción.

En las Tablas 27 y 28 se presenta la composición química de las soluciones generadas en las pruebas de re-extracción. En este análisis no se pudieron incluir los elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu debido a inconsistencias en los resultados de análisis químico. Dada la coherencia estructural seguida, la información de las concentraciones para elementos ya señalados no nos permite llegar a valorar cualitativamente dichos resultados y sólo se informan como casos puntuales no concluyentes.

Además, los resultados muestran concentraciones muy bajas de los elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu. Esto se contradice con los resultados de la etapa de extracción, en los cuales se obtuvo extracciones máximas superiores al 50% con estos elementos. Esta diferencia se puede deber a que el agente re-extractante no es adecuado o que la etapa de extracción tiene asociado un error mayor que no se pudo verificar debido a las limitaciones en el servicio de análisis químico disponible.

Los elementos Gd y Tb muestran puntualmente algunos resultados con concentraciones más significativas pero sin una tendencia en cuanto al efecto de las variables consideradas.

Con los elementos Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu si se puede ver una cierta tendencia y en general se obtuvieron concentraciones más altas. Además, la mayor concentración de estos elementos se obtiene en las pruebas con 150 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estas concentraciones también representan eficiencias de re-extracción que pueden ser provisorias para un circuito de SX. Comentarios con mayor detenimiento se realizan en el segmento «4.3.1 Observaciones en la Re - extracción de TTRR».

En el Anexo C se presentan los resultados de re-extracción graficados por elemento para el orgánico cargado con PLS del concentrado 1 (impuro) y concentrado 2 (puro), desde la Figura 80 hasta la Figura 137.

Observación 5. En relación al comportamiento de impurezas en etapa de re-extracción se debe mencionar que no se presentan los porcentajes de impurezas de ambos orgánicos cargados con PLS puesto que, los balances realizados acorde a los resultados entregados por análisis químico otorgaron porcentajes inverosímiles. Dado esta limitante y la nula posibilidad de aclarar resultados con el laboratorio, el comportamiento de impurezas es proyectable hasta la etapa de extracción por solventes antes detallada. De esta forma se garantiza coherencia interpretativa a la totalidad del documento.

**Tabla 25. Eficiencia de re-extracción desde orgánico cargado con PLS de C11.**

Carga del orgánico		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gpl	% Re - extracción							
O/A	pH		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PLS conc. impuro (mg/L)			2.268	420	3.605	885,5	2.678	360,5	1.775	297,5
4/1	1,5	5,5	0,7	5,0	9,3	10,4	6,7	2,9	1,5	1,0
		25	0,6	5,0	10,5	11,8	8,0	3,2	1,1	0,7
		150	0,7	7,0	20,7	35,9	48,4	50,4	48,5	39,4
4/1	1,0	5,5	-	2,6	6,5	9,1	6,8	2,8	1,5	1,1
		25	-	2,6	6,8	9,4	7,1	2,8	1,0	0,4
		150	-	3,6	14,2	30,2	48,4	54,4	55,4	44,8
4/1	0,5	5,5	0,2	0,9	2,5	3,1	3,0	2,1	1,3	1,0
		25	3,0	5,2	6,7	7,3	5,6	2,8	1,1	0,5
		150	6,3	13,0	20,5	29,4	42,9	51,2	61,8	49,9
2/1	1,5	5,5	-	1,4	4,9	9,7	10,9	5,8	2,5	1,5
		25	-	1,0	3,2	5,7	5,3	2,3	0,9	0,4
		150	-	1,4	6,4	17,1	33,1	38,3	32,0	22,6
2/1	1,0	5,5	1,7	4,2	7,4	10,7	9,0	3,6	1,5	0,8
		25	0,4	1,6	2,5	3,4	2,7	0,9	0,4	-
		150	11,0	22,9	34,8	47,5	49,6	34,5	22,1	14,0
2/1	0,5	5,5	2,5	3,7	3,9	3,9	3,3	1,8	1,2	0,6
		25	8,6	11,9	10,5	9,3	5,6	2,6	1,2	0,6
		150	0,6	1,5	3,6	7,3	16,4	25,6	24,8	15,3
1/2	1,5	5,5	2,4	5,1	8,5	13,6	20,2	19,8	13,9	8,7
		25	0,8	2,1	4,5	8,6	17,0	21,0	16,2	10,5
		150	1,0	2,5	5,2	10,0	22,6	40,8	63,2	62,3
1/2	1,0	5,5	-	-	1,0	2,6	7,4	12,0	12,6	8,0
		25	-	-	0,9	2,6	6,4	8,0	6,4	4,0
		150	-	0,8	2,2	5,3	14,1	31,9	62,0	57,3
1/2	0,5	5,5	-	-	0,2	0,4	1,3	2,0	3,6	3,6
		25	6,8	13,4	18,5	25,0	29,3	26,1	31,5	20,6
		150	7,8	15,6	21,6	29,6	25,1	37,2	65,8	58,2
1/1	1,5	5,5	-	-	0,3	0,5	1,0	2,2	4,4	4,8
		25	-	0,4	1,5	3,2	6,8	10,5	12,7	10,9
		150	-	1,6	5,2	11,5	25,3	42,9	58,7	57,1
1/1	1,0	5,5	0,8	-	0,4	0,4	0,6	-	0,9	-
		25	0,4	-	1,0	1,1	1,8	1,5	1,9	1,4
		150	0,8	1,0	1,5	2,2	5,3	13,6	38,1	42,1
1/1	0,5	5,5	-	-	-	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-	-	-	-
		150	-	-	-	-	-	-	2,1	3,3

**Tabla 26. Eficiencia de re-extracción desde orgánico cargado con PLS de C2P.**

Carga del orgánico		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gpl	% Re - extracción							
O/A	pH		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PLS conc. puro (mg/L)			2.058	374,5	3.294	861	2.580	318,5	1.428	238
4/1	1,5	5,5	0,4	4,0	9,4	12,1	9,0	3,7	1,6	0,9
		25	0,6	3,6	8,3	11,1	8,8	4,7	3,0	2,1
		150	0,5	4,0	14,0	28,0	41,0	44,7	43,3	34,9
4/1	1,0	5,5	-	2,1	5,3	7,3	5,9	2,5	1,1	0,9
		25	-	1,8	4,5	5,9	4,3	1,8	0,7	-
		150	-	2,9	11,8	24,7	38,0	41,0	36,7	27,9
4/1	0,5	5,5	-	1,3	3,3	4,3	3,8	2,0	1,0	0,9
		25	-	1,3	2,5	3,1	2,4	1,2	0,5	-
		150	-	2,1	7,3	14,9	25,8	33,7	33,0	25,1
2/1	1,5	5,5	-	1,4	2,8	3,6	2,8	1,1	0,4	-
		25	-	0,7	0,9	1,0	0,6	-	-	-
		150	-	2,1	6,7	12,3	17,4	13,8	7,0	4,3
2/1	1,0	5,5	-	1,1	1,9	2,2	1,6	0,7	0,3	-
		25	-	0,7	0,9	1,0	0,6	-	-	-
		150	-	2,1	6,7	12,3	17,4	13,8	7,0	4,3
2/1	0,5	5,5	-	-	0,5	0,8	0,6	-	0,2	-
		25	-	-	0,4	0,5	0,4	-	0,1	-
		150	2,0	3,5	6,2	10,2	15,3	14,7	9,1	6,2
1/2	1,5	5,5	-	0,8	2,4	4,5	6,3	4,5	2,3	1,4
		25	-	0,8	3,0	6,5	11,5	10,8	5,9	3,7
		150	-	1,6	4,0	8,7	19,1	35,1	51,2	51,9
1/2	1,0	5,5	-	-	1,3	3,1	5,2	4,2	2,4	1,6
		25	1,9	3,9	7,1	11,0	15,5	14,2	8,9	5,8
		150	2,7	5,7	9,6	14,7	21,4	26,7	35,1	35,1
1/2	0,5	5,5	-	-	0,1	-	0,4	-	0,8	-
		25	2,4	3,6	4,7	5,9	6,3	6,6	9,1	9,5
		150	1,4	1,8	2,4	2,8	3,0	3,0	4,8	4,8
1/1	1,5	5,5	-	1,6	3,4	4,3	3,7	1,9	0,8	0,4
		25	-	1,6	3,0	3,6	2,7	1,1	0,5	-
		150	-	2,7	8,5	16,0	22,8	17,9	9,1	5,7
1/1	1,0	5,5	-	0,8	1,9	2,7	2,7	1,7	0,9	0,5
		25	-	1,2	2,0	2,9	2,5	1,3	0,5	-
		150	-	1,6	4,9	11,1	21,8	27,0	20,1	13,4
1/1	0,5	5,5	-	0,5	0,9	1,1	1,2	0,7	0,6	-
		25	-	0,5	0,8	1,1	1,1	0,7	0,5	-
		150	-	0,5	1,9	4,1	9,9	21,7	28,3	22,3

**Tabla 27. Composición química de las soluciones producto de la re-extracción para PLS de C1I.**

Carga del org.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Composición de la solución producto de la re-extracción (mg/L)													
O/A	pH	gpl	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PLS conc. impuro (mg/L)			3.920	490	1.236	6.125	1.194	91	2.268	420	3.605	885,5	2.678	360,5	1.775	297,5
4/1	1,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	11	12	180	50	123	9	25	3
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	10	12	204	57	146	10	19	2
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	11	17	403	173	883	159	820	114
4/1	1,0	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,6	< 0,1	< 0,1	5	5	89	28	81	7	23	3
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	4	5	94	29	84	7	15	1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	4	7	195	93	575	134	849	122
4/1	0,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	2	1	21	6	20	3	13	2
		25	15	1,4	3	19,9	7	< 0,1	28	6	56	14	37	4	11	1
		150	31	2,8	7	40,1	14	1	59	15	171	56	282	73	628	102
2/1	1,5	5,5	< 0,5	0,1	< 0,1	1,6	< 0,1	< 0,1	4	4	97	41	156	15	38	4
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	2	3	64	24	76	6	14	1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	2	4	128	72	473	99	485	61
2/1	1,0	5,5	8	0,7	2	10,2	4	< 0,1	25	8	100	31	94	8	22	2
		25	< 0,5	0,1	< 0,1	2,2	< 0,1	< 0,1	6	3	34	10	28	2	6	< 0,1
		150	62	5,8	14	84	29	3	161	44	468	138	520	77	317	37
2/1	0,5	5,5	17	1,7	4	24	7	< 0,1	26	5	38	8	21	2	9	1
		25	62	6,3	15	88,1	27	3	91	16	101	19	35	3	9	1
		150	< 0,5	0,4	< 0,1	5,4	2	< 0,1	6	2	35	15	103	29	192	26
1/2	1,5	5,5	10	0,8	2	12,5	6	< 0,1	40	12	140	46	197	35	163	20
		25	< 0,5	0,3	< 0,1	4,6	2	< 0,1	14	5	74	29	166	37	190	24
		150	< 0,5	0,3	< 0,1	5,4	2	< 0,1	17	6	85	34	221	72	739	143
1/2	1,0	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	2	< 0,1	17	8	57	15	100	14
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	15	8	49	10	51	7
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,7	< 0,1	< 0,1	5	2	36	16	108	40	493	100
1/2	0,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2	1	9	2	14	3
		25	21	1,3	3	22,3	12	2	94	25	241	65	207	26	121	17
		150	24	1,6	4	26,6	14	2	109	29	282	77	248	37	253	48
1/1	1,5	5,5	8	0,7	2	9,3	1	< 0,1	2	< 0,1	5	2	14	5	56	11
		25	< 0,5	0,3	< 0,1	0,9	< 0,1	< 0,1	2	1	28	14	93	24	162	25
		150	< 0,5	0,3	< 0,1	2,3	< 0,1	< 0,1	5	4	99	50	348	98	747	131
1/1	1,0	5,5	11	1	3	13,3	2	< 0,1	4	< 0,1	4	1	5	< 0,1	6	< 0,1
		25	< 0,5	0,2	< 0,1	1,5	< 0,1	< 0,1	2	< 0,1	10	3	15	2	13	2
		150	7	0,9	2	10,7	2	< 0,1	4	1	16	6	44	18	257	60
1/1	0,5	5,5	7	0,7	2	8,5	1	< 0,1	1	< 0,1	3	1	7	< 0,1	4	< 0,1
		25	< 0,5	0,2	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1	< 0,1	1	< 0,1
		150	< 0,5	0,2	< 0,1	1,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2	< 0,1	3	1	19	5

**Tabla 28. Composición química de las soluciones producto de la re-extracción para PLS de C2P.**

Carga del org.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Composición de la solución producto de la re-extracción (mg/L)													
O/A	pH	gpl	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PLS conc. puro (mg/L)			4.795	337,4	1.145	5.425	945	70	2.058	374,5	3.294	861	2.580	318,5	1.428	238
4/1	1,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	7	11	214	72	188	11	22	2
		25	10	0,9	3	12,7	2	< 0,1	10	10	189	66	183	14	42	5
		150	< 0,5	5,4	< 0,1	2,9	1	< 0,1	8	11	319	167	851	132	601	82
4/1	1,0	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	3	6	117	41	114	7	15	2
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	4	5	99	33	83	5	9	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	4	8	262	138	737	117	504	65
4/1	0,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	3	3	63	21	62	5	13	2
		25	< 0,5	0,1	< 0,1	0,6	< 0,1	< 0,1	3	3	47	15	40	3	7	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	3	5	138	72	424	86	432	57
2/1	1,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,5	< 0,1	< 0,1	2	4	64	21	56	3	6	< 0,1
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	1,2	< 0,1	< 0,1	2	3	42	13	32	2	3	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	1,2	< 0,1	< 0,1	3	6	162	82	423	54	147	15
2/1	1,0	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,7	< 0,1	< 0,1	2	3	45	14	32	2	4	< 0,1
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	2	2	22	6	13	< 0,1	< 0,1	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	3	6	159	77	360	40	96	10
2/1	0,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	1	< 0,1	8	3	8	< 0,1	2	< 0,1
		25	< 0,5	0,2	< 0,1	3,1	< 0,1	< 0,1	2	< 0,1	6	2	5	< 0,1	1	< 0,1
		150	56	3,9	13	64,4	1,2	< 0,1	28	7	98	40	202	31	106	13
1/2	1,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,6	< 0,1	< 0,1	2	2	46	21	91	10	28	3
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,8	< 0,1	< 0,1	3	2	58	30	167	24	71	8
		150	< 0,5	0,1	< 0,1	2,2	< 0,1	< 0,1	8	4	77	40	277	78	611	111
1/2	1,0	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	21	11	53	7	24	3
		25	12	0,5	2	9,9	4	< 0,1	31	9	116	39	158	24	90	11
		150	16	0,7	2	13,3	5	< 0,1	43	13	156	52	218	45	354	67
1/2	0,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2	< 0,1	4	< 0,1	4	< 0,1
		25	47	3,1	10	51	11	< 0,1	37	8	80	23	70	9	46	8
		150	36	2,3	8	38,8	8	< 0,1	22	4	40	11	33	4	24	4
1/1	1,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	2	4	68	22	64	5	10	1
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	3	4	60	18	47	3	6	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	4	7	170	81	399	48	121	13
1/1	1,0	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,1	3	2	36	12	40	4	11	1
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	3	3	39	13	37	3	6	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	3	4	93	50	318	62	245	29
1/1	0,5	5,5	< 0,5	< 0,01	< 0,1	1,1	< 0,1	< 0,1	3	1	14	4	13	1	5	< 0,1
		25	< 0,5	< 0,01	< 0,1	1,4	< 0,1	< 0,1	3	1	12	4	12	1	4	< 0,1
		150	< 0,5	< 0,01	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	2	1	30	15	107	32	236	37

### 4.3.1 Observaciones en la Re-extracción de TTRR

#### 4.3.1.1 Orgánico cargado con PLS de C1I

Con base en el Anexo C y para la re-extracción en contacto con una solución de 5,5 g/L de  $H_2SO_4$ , elementos de TTRR tales como Dy, Ho y Er mostraron máximas porcentuales de 9, 13 y 20%, respectivamente. Para Tm, Yb, Lu los valores porcentuales máximos corresponden a 20, 14 y 9%, respectivamente.

La situación del orgánico cargado con PLS en contacto con 25 g/L de  $H_2SO_4$  mostró los siguientes resultados relevantes. Máximas porcentuales de re-extracción para Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu fueron de 18, 25, 29, 26, 31 y 21%, respectivamente.

En cuanto al orgánico cargado con PLS en contacto con 150 g/L de  $H_2SO_4$  y para los elementos de TTRR antes mencionados se obtuvieron las siguientes máximas porcentuales: re-extracciones de 35% para Dy, 36% para Ho, 50% de Er, 54% de Tm, 66% para Yb y 62% para Lu.

Así, se deja explícito la relación directa entre la descarga de HREE y la concentración de ácido sulfúrico en la etapa de re-extracción. Variables como pH del PLS y razón O/A no son analizadas dada la poca claridad cuantitativa proyectable a una tendencia dentro del campo de investigación.

#### 4.3.1.2 Orgánico cargado con PLS de C2P

Con base en el Anexo C y para la re-extracción en contacto con una solución de 5,5 g/L de  $H_2SO_4$ , elementos de TTRR tales como Dy, Ho y Er mostraron máximas porcentuales de 9, 12 y 9%, respectivamente. Para Tm, Yb, Lu los valores porcentuales máximos corresponden a 4, 2 y 1%, respectivamente.

La situación del orgánico cargado con PLS en contacto con 25 g/L de  $H_2SO_4$  mostró los siguientes resultados relevantes. Máximas porcentuales de re-extracción para Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu fueron de 8, 11, 16, 14, 9 y 10%, respectivamente.

En cuanto al orgánico cargado con PLS en contacto con 150 g/L de  $H_2SO_4$  y para los elementos de TTRR antes mencionados se obtuvieron las siguientes máximas porcentuales: re-extracciones de 14% para Dy, 28% para Ho, 41% de Er, 45% de Tm, 51% para Yb y 52% para Lu.

Así, se deja explícito la relación directa entre la descarga de HREE y la concentración de ácido sulfúrico en la etapa de re-extracción (situación aproximada para  $D_y$  y  $H_o$ ). Variables como pH del PLS y razón O/A no son analizadas dada la poca claridad cuantitativa proyectable a una tendencia dentro del campo de investigación.

#### **4.4 Velocidad de separación de fases**

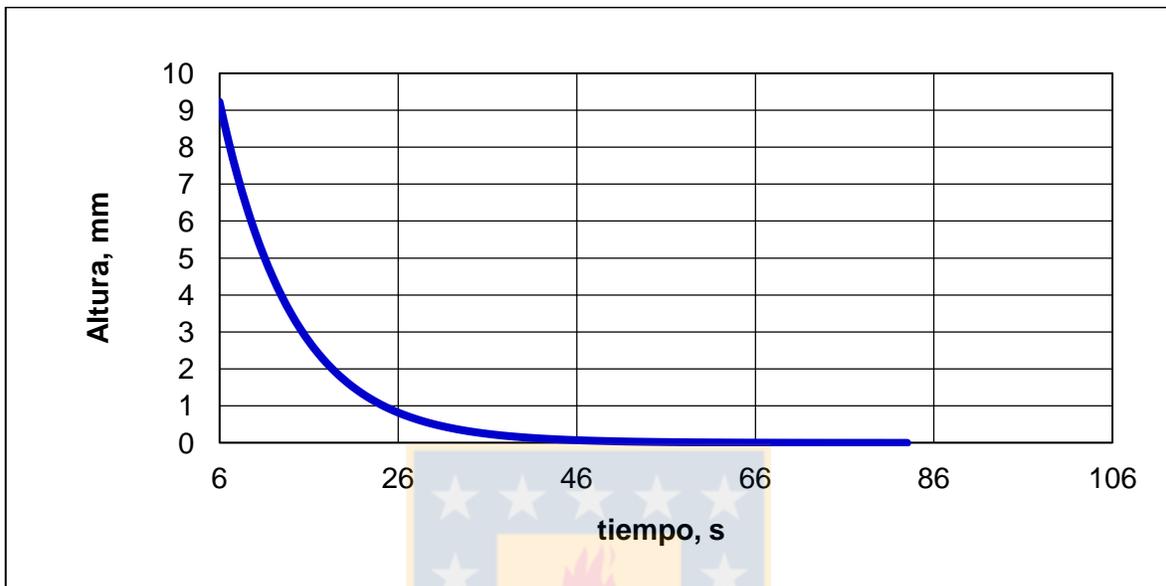
A continuación se desarrollan los resultados obtenidos del estudio de medición de velocidad de separación de fases en la etapa de extracción y re-extracción para ambos PLS generados con C1I y C2P, con la fase orgánica constituida por un 20% de Cyanex 572 y 80% Escaid 110. Se destaca que en todo tipo de pruebas se registró sólo una interfaz. A modo de observación, se recuerda que la cualidad del PLS cargado formado a partir de los concentrados es en base a temperatura ambiente y 60 minutos de lixiviación, detallado en la Tabla 14.

##### **4.4.1 Velocidad de separación de fases desde PLS generado con C1I**

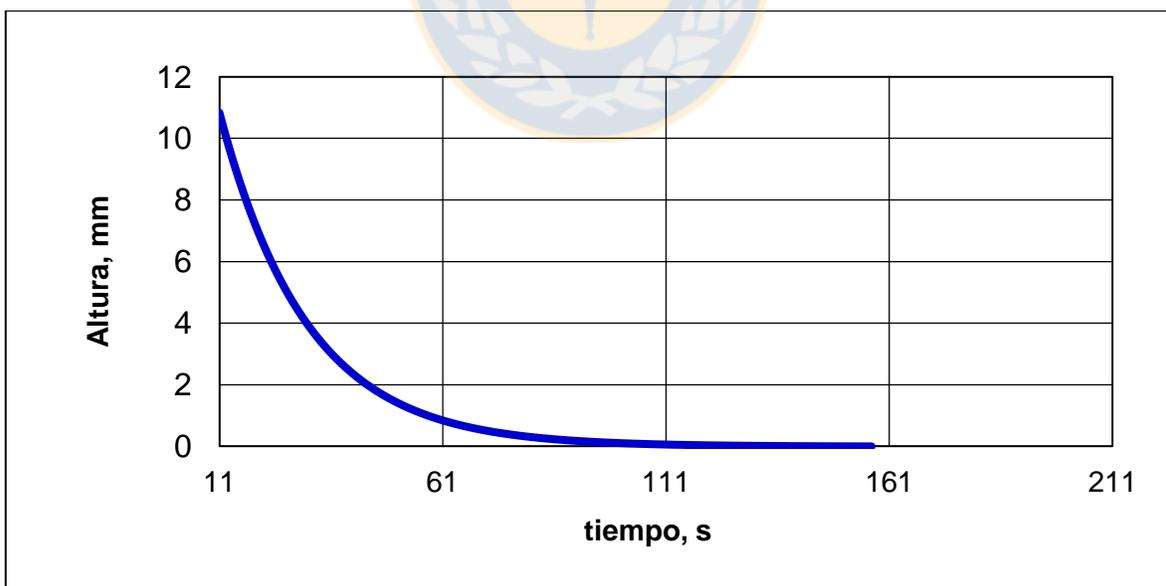
En las Figuras 30, 31 y 32 se muestran las gráficas de velocidad de separación de fases en la etapa de extracción para pH 0,5, 1,0 y 1,5 respectivamente. Se observa que a pH 0,5 el proceso de separación de fases concluyó a los 40 segundos, mientras que a pH 1,0 esto ocurrió a los 90 segundos. En la Figura 32 se muestra que a pH 1,5 el proceso finalizó a los 180 segundos. Así, existe una mayor velocidad de separación de fases a pH 0,5 en la etapa de extracción, y a pH 1,5 la velocidad de separación más lenta para este tipo de concentrado. Entonces, el pH del PLS influye significativamente en la velocidad de separación de fases, aumentando a medida que el pH se hace más ácido.

En las Figuras 33, 34 y 35 se muestran los resultados en la etapa de re-extracción asociados a los mismos pH trabajados anteriormente y en contacto con 150 g/L de ácido sulfúrico para el orgánico cargado previamente a los pH 0,5, 1,0 y 1,5. A pH 0,5 y 1,0 el proceso de separación finalizó aproximadamente a los 40 segundos y a pH 1,5 a los 77 segundos. En términos generales, la separación de fases en la etapa de re-extracción es

más rápida que en la etapa de extracción y el pH del PLS al cual se cargó el orgánico en la etapa previa de extracción, tiene poco efecto.



**Figura 30. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C1I a pH 0,5.**



**Figura 31. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C1I a pH 1,0.**

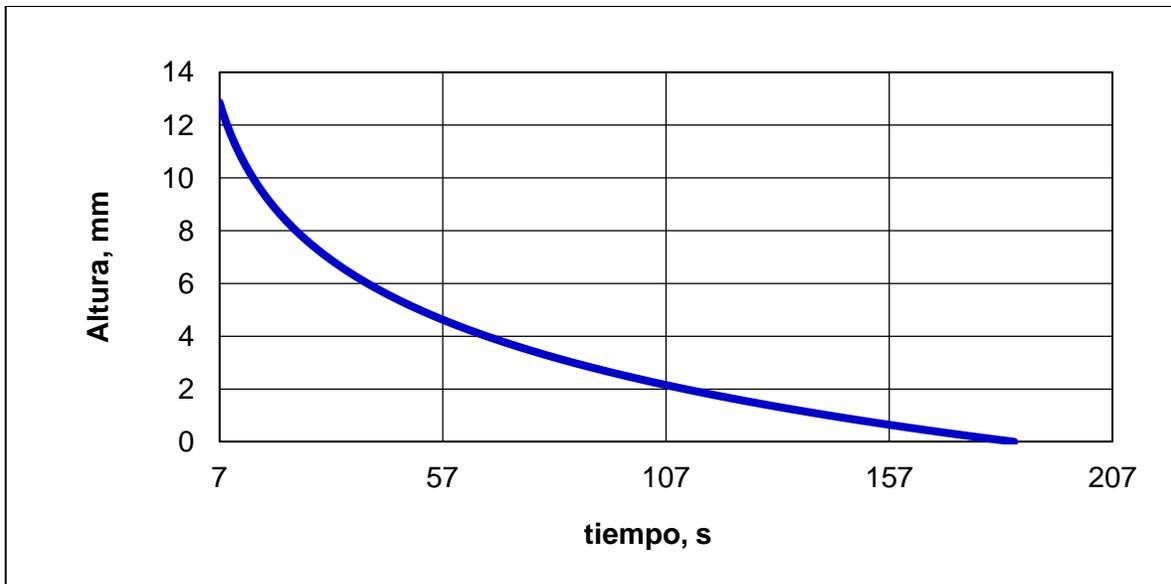
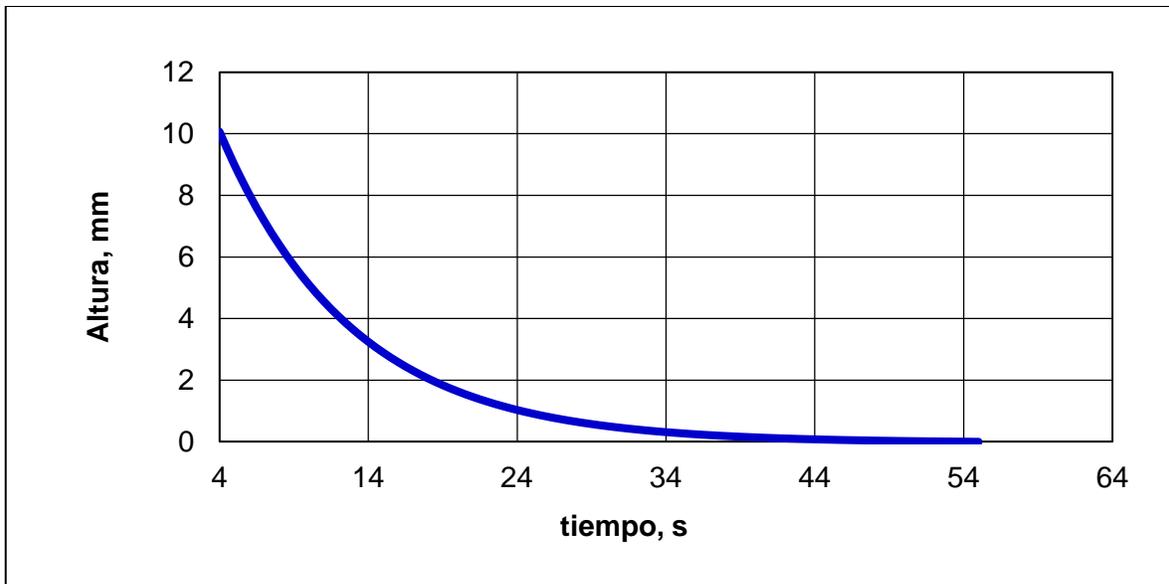


Figura 32. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C1I a pH 1,5.



Figura 33. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico.



**Figura 34. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico.**



**Figura 35. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico.**

#### 4.4.2 Velocidad de separación de fases desde PLS generado con C2P.

En las Figuras 36, 37 y 38 se muestran las gráficas de velocidad de separación de fases en la etapa de extracción para pH 0,5, 1,0 y 1,5, respectivamente. Se observa que a pH 0,5 y a los 40 segundos el proceso de separación de fases había concluido, luego el software no detectó más cambios en la altura de la interfaz. Ahora bien, a pH 1,0 y 1,5 las respuestas gráficas fueron distintas. Notemos que en la Figura 37 se observó que a los 112 segundos el proceso había finalizado. En la Figura 38 para pH 1,5 la situación arroja un comportamiento con velocidades de separación de fases aún más lentos, pues a los 224 segundos no se detectaron variaciones en la altura de la interfaz. Así, existe una mayor velocidad de separación de fases a pH 0,5 en la etapa de extracción, y a pH 1,5 la velocidad de separación más lenta para el C2P (mayor acidez, mayor velocidad de separación de fases). Esta característica es compartida con el C11.

En las Figuras 39, 40 y 41 se muestran los resultados en la etapa de re-extracción asociados a los mismos pH trabajados anteriormente y en contacto con 150 g/L de ácido sulfúrico. Para el orgánico cargado a pH 0,5 y a los 70 segundos el proceso de separación de fases había terminado. Para pH 1,0 y 1,5, el software no logró detectar cambios en la altura de la interfaz a tiempos de 29 y 52 segundos, respectivamente. Así, al igual que para el C11, los resultados muestran que la separación de fases en la etapa de re-extracción es más rápida que en la etapa de extracción, pero con un poco de mayor dispersión entre cada prueba.

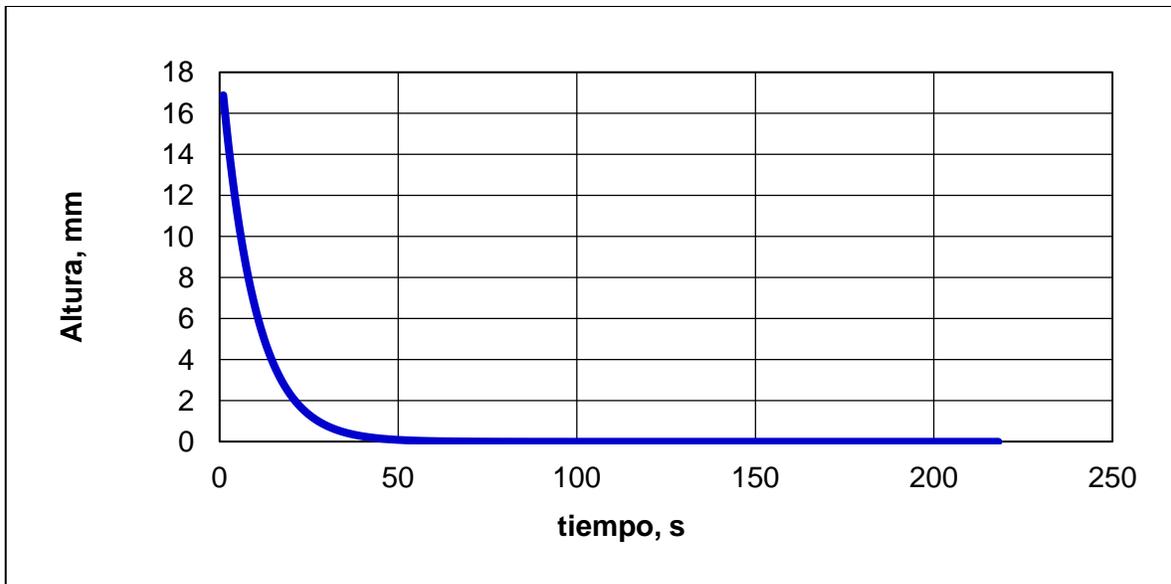


Figura 36. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C2P a pH 0,5.



Figura 37. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C2P a pH 1,0.

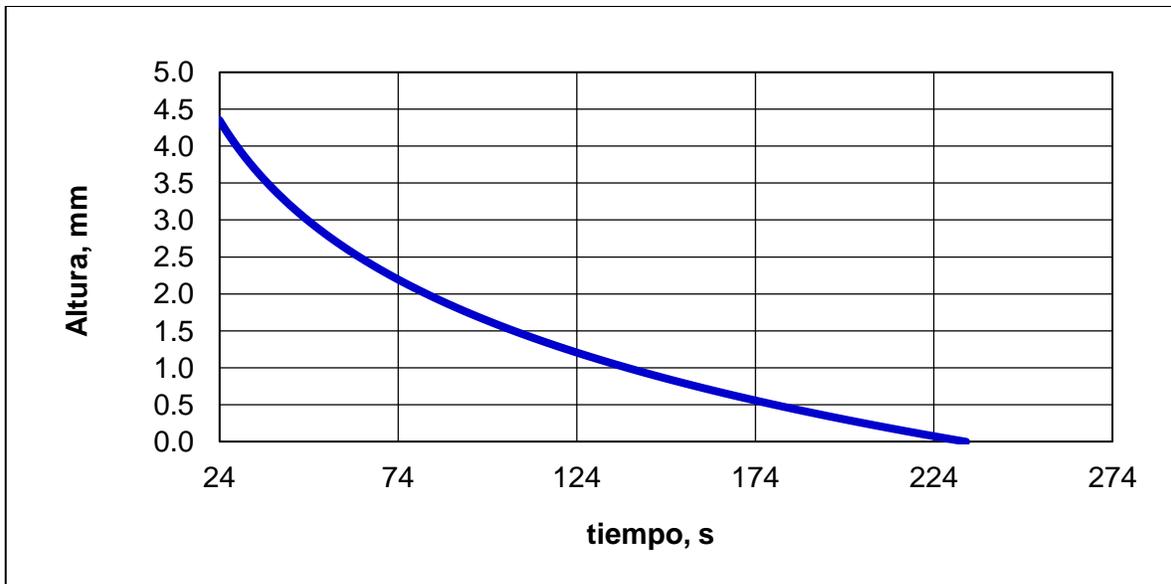


Figura 38. Velocidad de separación de fases en la etapa de extracción con PLS de C2P a pH 1,5.

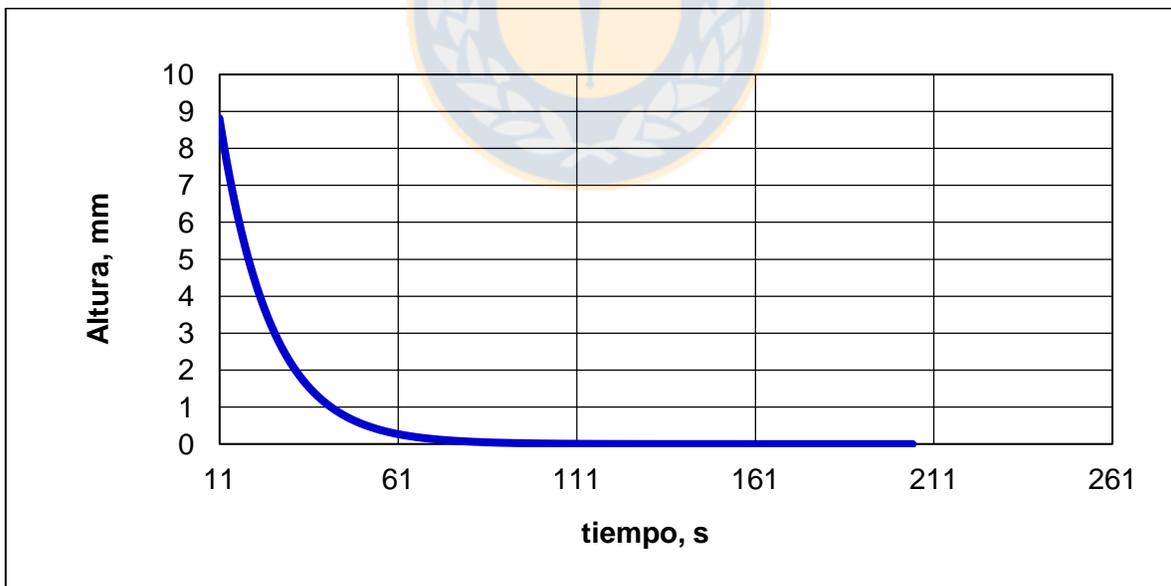
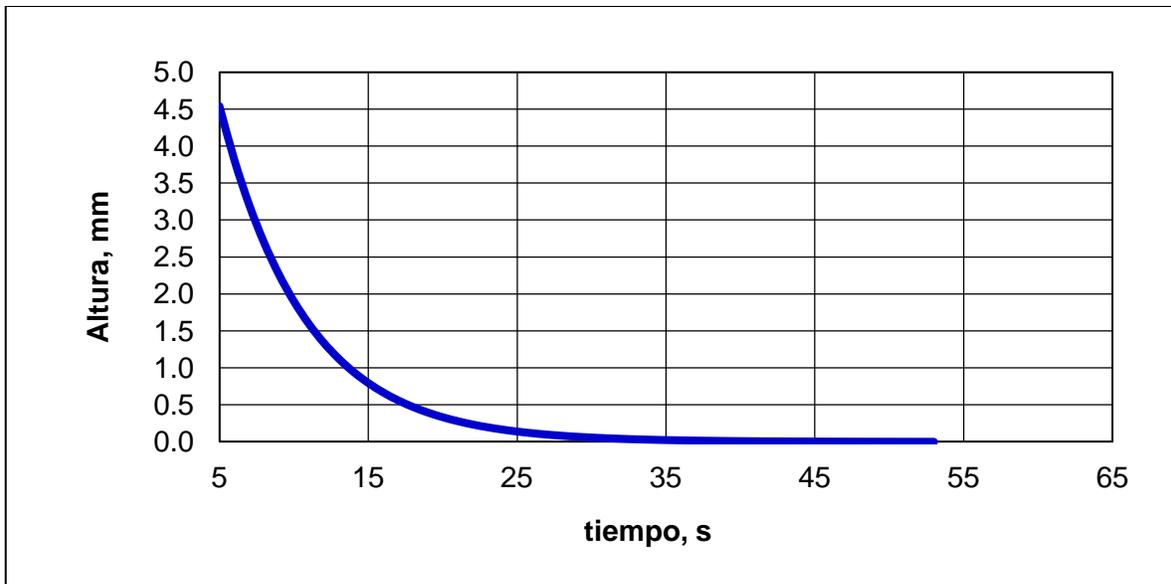


Figura 39. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS a pH 0,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico.



**Figura 40. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS a pH 1,0 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico.**



**Figura 41. Velocidad de separación de fases en la etapa de re-extracción para orgánico cargado con PLS a pH 1,5 y solución acuosa con 150 g/L de ácido sulfúrico.**

#### 4.5 Resumen de resultados en la totalidad de la investigación

A continuación se presentan los puntos más relevantes luego del desarrollo del estudio, y considerando todas las etapas evaluadas.

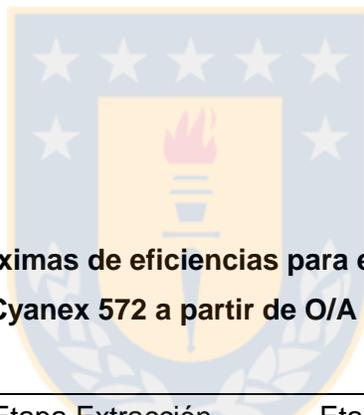
- La lixiviación con una solución 2 M de  $H_2SO_4$  mostró ser eficiente para extraer los elementos de TTRR disolviendo máximas de un 93% del C1I de TTRR a temperatura ambiente y un 99% a 80°C del C2P de TTRR.
- En los PLS cargados obtenidos destaca entre los elementos de tierras raras livianos e intermedios el neodimio (Nd), con un rango de 6.100 a 5.400 mg/L, seguido de 6.000 a 4.000 mg/L para el lantano (La) y en menor concentración el europio (Eu), alcanzando valores menores a 100 mg/L, para PLS de C1I y C2P respectivamente. Entre los elementos de tierras raras pesadas destaca el disprosio (Dy) cuyas concentraciones son de 3.600 a 3.300 mg/L, el erbio (Er) con un rango de concentración entre 2.700 a 2.500 mg/L, seguido de iterbio (Yb) con 1.800 a 1.400 mg/L y el itrio (Y) cuya concentración supera los 17.500 mg/L, para PLS de C1I y C2P respectivamente.
- En la etapa de extracción con el Cyanex 572 los mejores resultados se obtuvieron para los elementos tulio, iterbio y lutecio, cuyos porcentajes máximos de captación corresponden a 93, 97 y 99%, respectivamente, a condiciones de pH = 1,5 y razón O/A = 4/1, todo esto para el PLS del concentrado purificado. Esta mayor extracción se vio reflejada en un mayor coeficiente de distribución para estos elementos, alcanzando un valor de 20 para el lutecio y 10 para el iterbio.
- Respecto de las impurezas en la etapa de extracción, el hierro y el calcio son los elementos con mayores porcentajes de extracción; el Ca se co-extrae entre un 82 a 91% en el tratamiento de PLS puro y un 54 a 87% en el tratamiento de PLS impuro. El Fe alcanza máximas de captación entre el rango de 74 a 86%. Además, existe una elevada co-extracción de Ge, con una máxima promedio de 82%, seguido de Pb y As, con 67 y 65%, respectivamente. De los elementos con mayor concentración en la etapa de lixiviación, como es el aluminio, su co-extracción varía de 30 a 50%.
- Existe un leve incremento en los porcentajes de extracción en etapa de SX para el concentrado purificado por sobre el concentrado impuro que podría tener relación con el contenido de impurezas.

- La etapa de re-extracción fue más eficiente con la mayor concentración de ácido sulfúrico evaluada, correspondiente a 150 g/L. Con esta concentración se logró re-extraer sobre el 50% de los elementos desde la fase orgánica cargada. Se destacaron elementos tales como lutecio, iterbio, tulio y erbio, con máximos porcentuales para el concentrado purificado de 52, 51, 45 y 41%, y para el concentrado impuro valores de 62, 66, 54 y 49%, respectivamente.
- En cuanto a la velocidad de separación de fases, no existe efecto significativo entre el PLS de C1I y C2P. Además, la separación de fases es de mayor velocidad bajo tratamiento de PLS con pH más ácido. La medición de la velocidad de separación de fases para la etapa de extracción entregó como resultados un tiempo de 40 segundos a pH 0,5, 90 segundos a pH 1,0 y 180 segundos a pH 1,5 con el PLS del concentrado impuro y 40 segundos a pH 0,5, 112 segundos a pH 1,0 y 224 segundos a pH 1,5 con PLS del concentrado puro. En la etapa de re-extracción los tiempos de separación de fases son inferiores a 77 segundos en ambos casos.

Finalmente, en la Tabla 29 y Tabla 30 se muestra el resumen de las eficiencias de extracción y re-extracción desde el PLS cargado de C1I y PLS cargado de C2P mediante Cyanex 572 tras todo el desarrollo de la investigación. Además, en etapa de extracción se toma como parámetro la razón O/A = 4/1, el cual mostró los resultados más elevados y relevantes. Elementos en conflicto tales como La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu no son resumidos para garantizar coherencia en cuanto al campo de estudio.

**Tabla 29. Resumen de máximas de eficiencias para el tratamiento global de C11 mediante Cyanex 572 a partir de O/A = 4/1 en SX.**

Elemento	Etapa Extracción		Etapa Re-extracción	
	pH PLS	%Extr.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/L	%Re-extr.
Gd	1,5	71,2	5,5 y 150	0,7
Tb	1,5	57,6	150	7,0
Dy	1,5	54,0	150	20,7
Ho	1,5	54,4	150	35,9
Er	1,5	68,1	150	48,4
Tm	1,5	87,5	150	50,4
Yb	1,5	95,3	150	48,5
Lu	1,5	97,3	150	39,4



**Tabla 30. Resumen de máximas de eficiencias para el tratamiento global de C11 mediante Cyanex 572 a partir de O/A = 4/1 en SX.**

Elemento	Etapa Extracción		Etapa Re-extracción	
	pH PLS	%Extr.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/L	%Re-extr.
Gd	1,5	86,2	25	0,6
Tb	1,0	74,6	150	2,9
Dy	1,5	69,0	150	14,0
Ho	1,5	69,3	150	28,0
Er	1,5	80,5	150	41,0
Tm	1,5	92,8	150	44,7
Yb	1,5	97,3	150	43,3
Lu	1,5	98,7	150	34,9

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En etapa de lixiviación y a partir de las pruebas preliminares, existe una mayor disolución del material para C2P (concentrado puro) por sobre C1I (concentrado impuro). Esta característica evidencia que la concentración de las impurezas en los concentrados influye en la lixiviación de TTRR en medio sulfúrico.
- Las principales impurezas en el PLS del concentrado impuro fueron el Al con 2.800 ppm, Fe con 1.200 ppm y Ca con 2.800 ppm. Para el PLS del concentrado puro se obtienen 260 ppm de Al y 370 ppm de Fe y 3.000 ppm de Ca. La razón de una mayor concentración de calcio en el concentrado puro se sustenta en la cal utilizada para precipitación de impurezas, previo a la obtención del concentrado purificado en la empresa BioLantánidos. El resto de impurezas se encuentran con el mismo orden de magnitud en ambos PLS.
- El extractante Cyanex 572 presenta mayor extracción para elementos tales como Tm, Yb y Lu por sobre el resto de los elementos estudiados.
- Elementos tales como La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu muestran inconsistencias en etapa de extracción y re-extracción posiblemente a errores asociados a la complejidad de análisis químico de TTRR.
- Un arrastre de acuoso en el orgánico en la etapa de extracción transfirió, hipotéticamente, los arrastres al electrolito, lo que causó un paulatino aumento de los niveles de impureza en el electrolito, viéndose reflejado en bajas eficiencias de re-extracción en término generales (para ambos concentrados estudiados), e interferencias de señales en la lectura por análisis químico.
- En etapa de extracción y re-extracción se observó una buena separación de fases para ambos concentrados, con una mayor velocidad de separación de fases en re-extracción por sobre la etapa de extracción.
- Recomendación 1. Dado los resultados antes mencionados concerniente a la etapa de lixiviación, una evaluación y estudio de la concentración de ácido sulfúrico como variable se hace necesaria para generar una comparación o línea de tendencia con cada elemento de interés.
- Recomendación 2. Optimización de la etapa de lixiviación con objetivo en la disminución de la acidez de los PLS.

- Recomendación 3. Optimización del ajuste de pH es un factor determinante, puesto que existe cierta probabilidad de precipitación (no inmediata) de material tras la acción de NaOH, viéndose afectado el proceso de separación de los elementos.



## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1]. **Krishnamurthy N., Gupta C.K.** Extractive metallurgy of rare earths. CRC press. 2004.
- [2]. **López Gregorio.** Metales de tierras raras (I). Academia de Ciencias de la Región de Murcia. Columna. 20 de Junio 2015.
- [3]. **COCHILCO.** Situación actual del mercado de tierras raras y su potencial en Chile. Dirección de Estudio y Políticas Públicas. 2015 - 2016, pág. 22.
- [4]. **Ruiz María C.** Hidrometalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Concepción, Chile. 2015, págs. 5 - 6.
- [5]. **Ballester A., Verdeja L.F, Sancho J.** Metalurgia Extractiva vol. I, Fundamentos. Editorial Síntesis, Madrid. 2014, págs. 357 - 388.
- [6]. **Ruiz María C.** Tecnología de Purificación de Soluciones. Extracción por Solventes. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Concepción, Chile. 2015, págs. 5 - 6.
- [7]. **Habashi Fathi.** Handbook of Extractive Metallurgy, vol. III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals. Département de Mines et de Métallurgie. Université Laval, Canadá. 1997, págs. 1708 - 1719.
- [8]. **S. B. Castor, J. B. Hedrick.** Rare Earth Elements (m.a Society for mining, Ed.). Industrial minerals volume 7. 2006, págs. 769 - 792.
- [9]. **Wedepohl, K.H.** The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica. 1995.
- [10]. **Shüler, D., Buchert, M., Liu R, Dittrich S, Merz C.** Study on rare earths elements and their recycling. Öko-Institut eV Darmstadt. 2011.
- [11]. **Lifton Jack.** Technology Metals Research (TMR). Critical Rare Earths Report. 14 de Junio 2013.
- [12]. **Kanazawa Yasuo, Kamitani Masaharu.** Rare earth minerals and resources in the world. Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Japan 2005.
- [13]. **Minera Biolantánidos.** [En línea] 2015. <http://www.biolantanidos.com/proyecto/>.
- [14]. **Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS).** Minerals Yearbook. Rare Earths (Advance Release). 2012.
- [15]. **GéoMégA.** Innord Fee Rre Separation. SME Mining Finance Conference. New York. 2016
- [16]. **C. Zhang, X. Zhang, Bryan Schreiner.** Rare Earth Extractive Metallurgy: Principle and Process. Beijing: Metallurgy Industrial Press. 1995.
- [17]. **Lide, D.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. Edición 2006 - 2007, págs. 694 - 736.

**[18]. Zhang Jack, Zhao Baodong, Schreiner Bryan.** Mechanical Separation Hidrometallurgy of Rare Earth Elements (Springer International Publishing). Rare Earth Solvent Extraction Systems. 2016, pág. 79 - 102.

**[19]. Wang Y., Li F., Zhao Z., Dong Y., Sun X.** The novel extraction process based on CYANEX 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit. Elsevier V.B. 2015.

**[20]. Bourricaudy E., Verbaan N., Brown J.** Commissioning of a Mini REE SX Pilot Plant at SGS minerals - Lakefield Site. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum . 2016.



## 7 ANEXO A. PRUEBAS EN ETAPA DE LIXIVIACIÓN

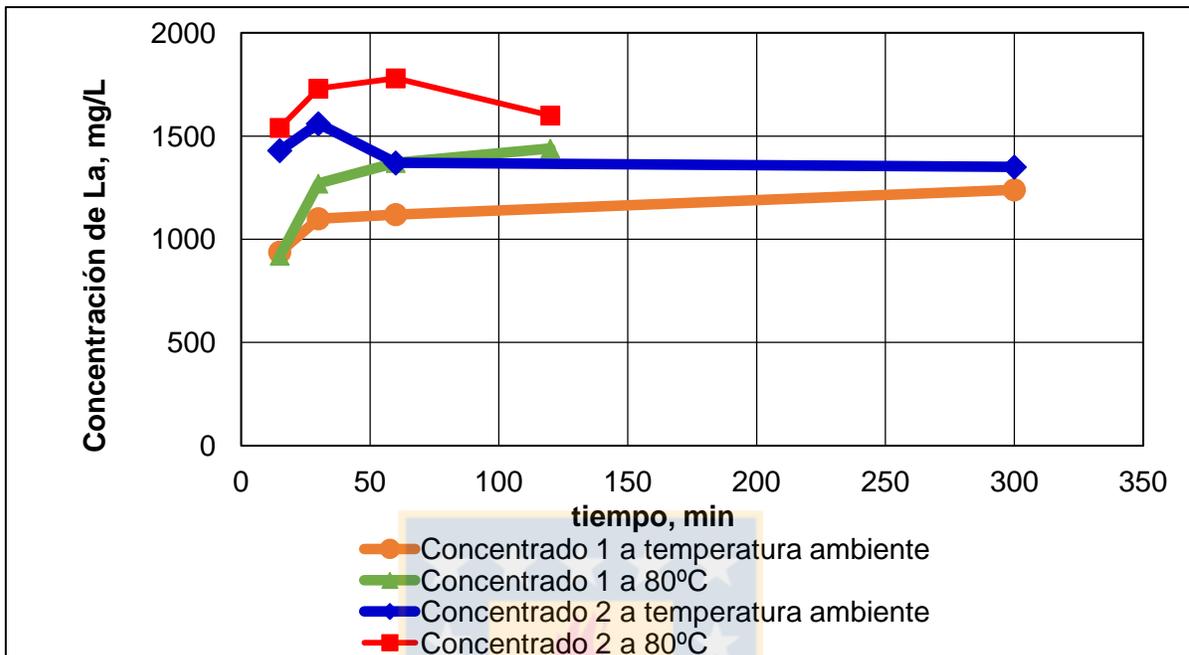


Figura 42. Concentración de La en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

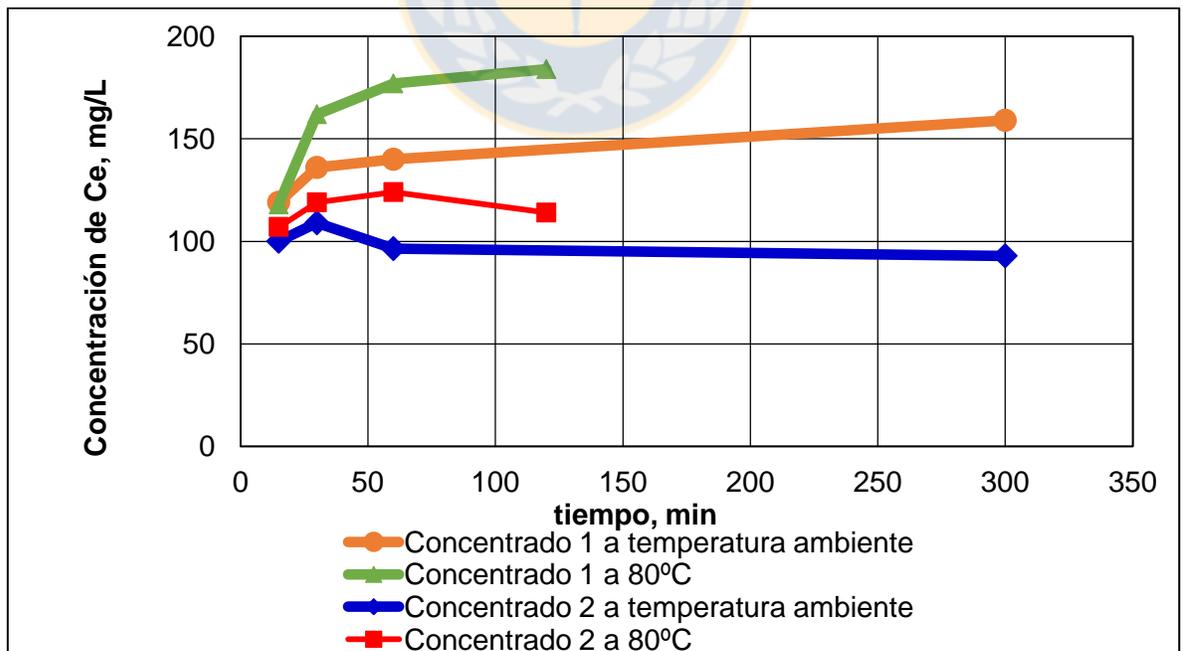


Figura 43. Concentración de Ce en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

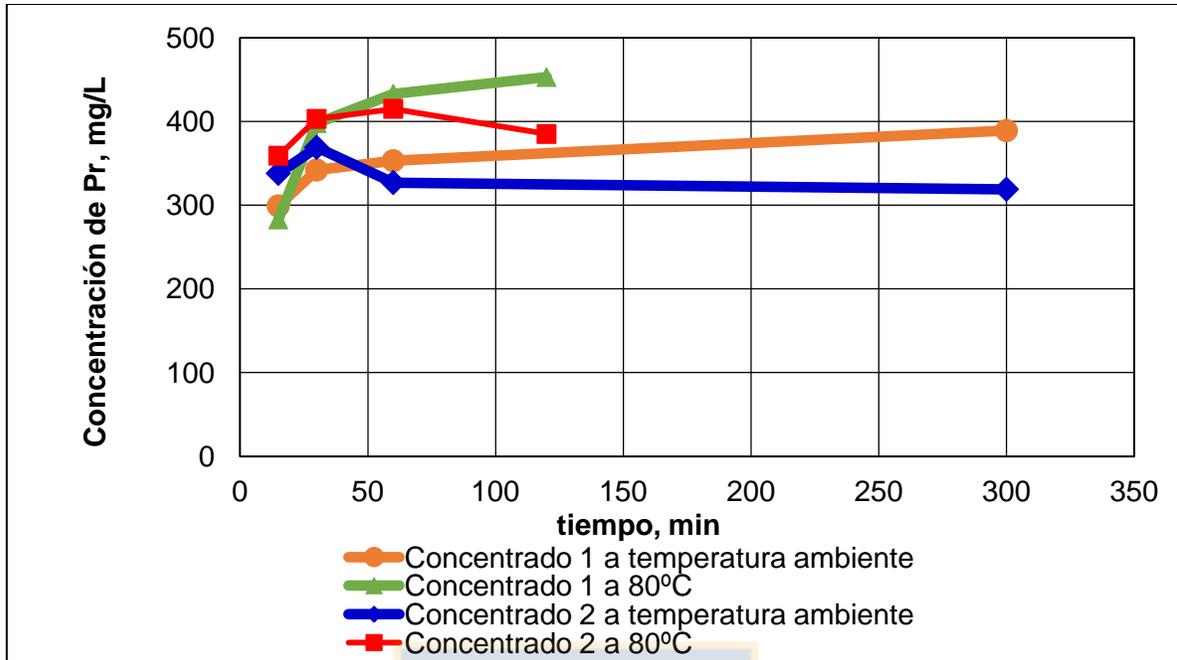


Figura 44. Concentración de Pr en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

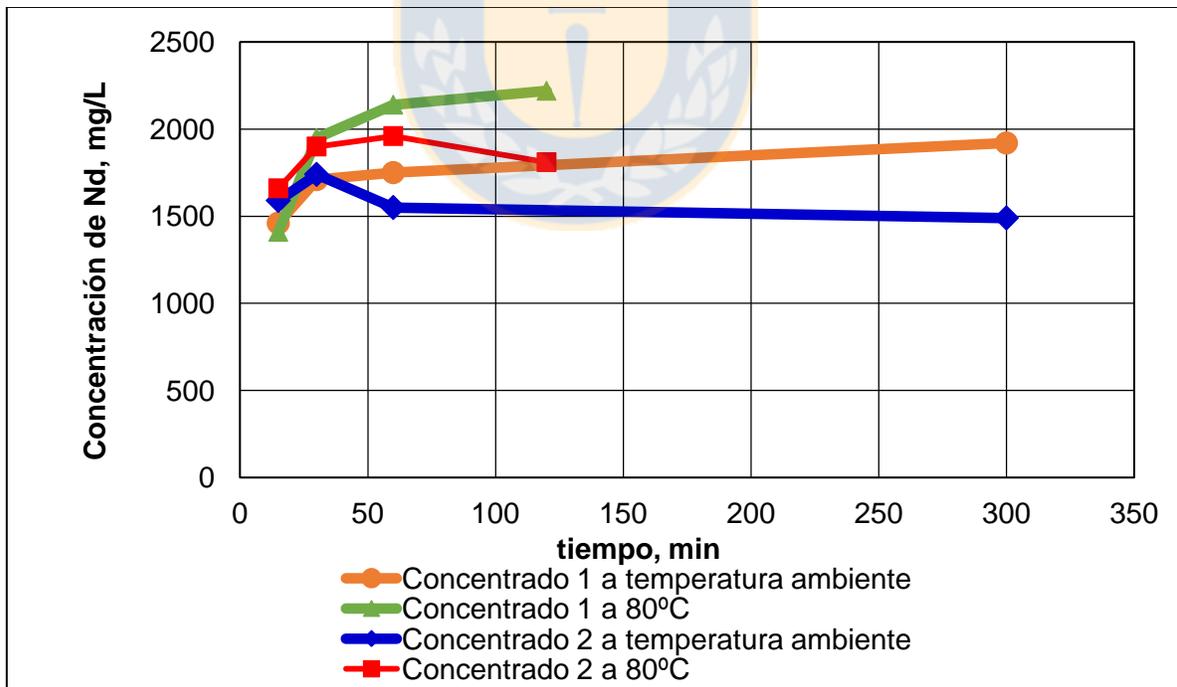


Figura 45. Concentración de Nd en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

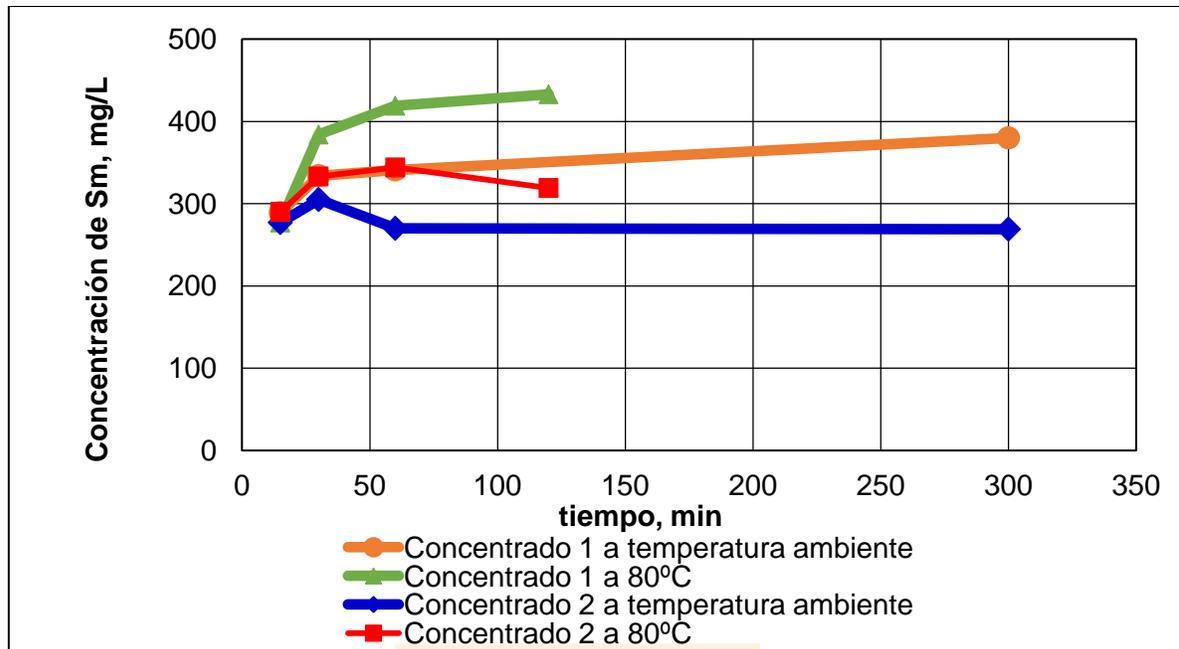


Figura 46. Concentración de Sm en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

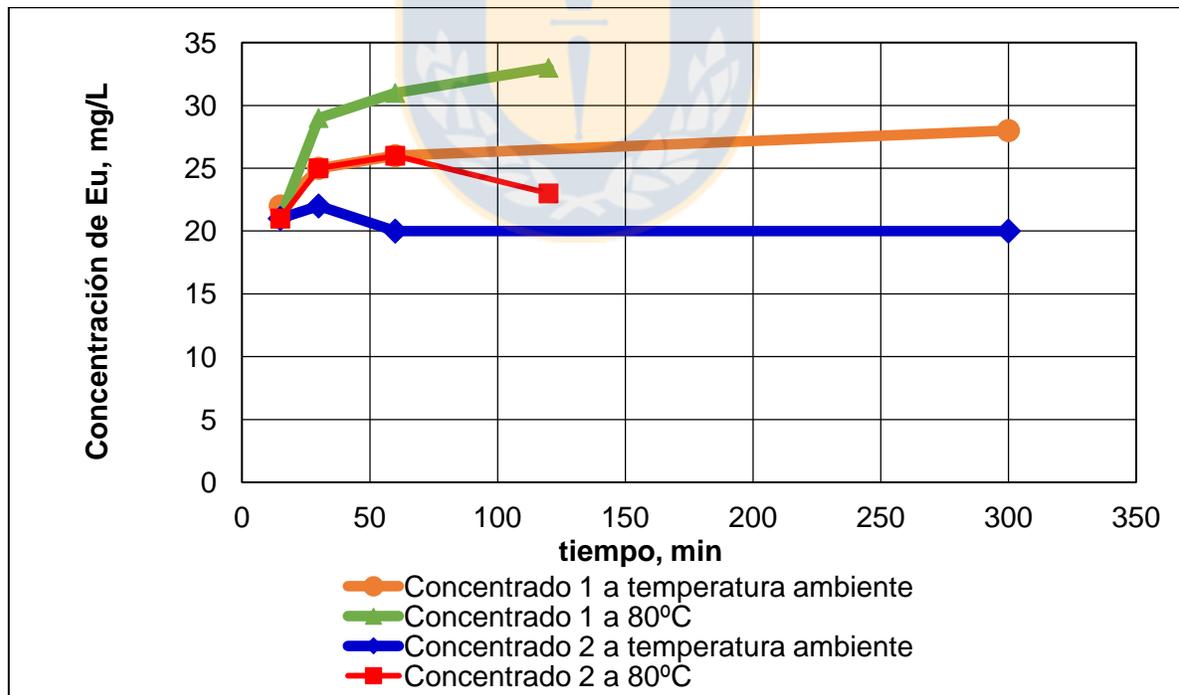


Figura 47. Concentración de Eu en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

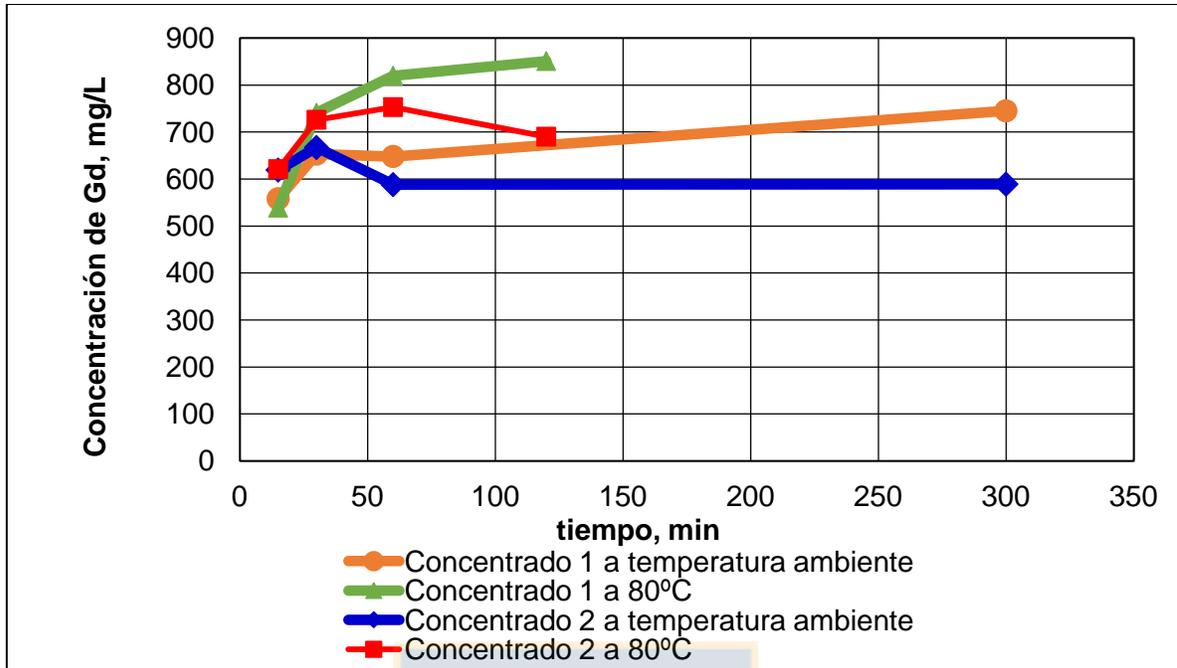


Figura 48. Concentración de Gd en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

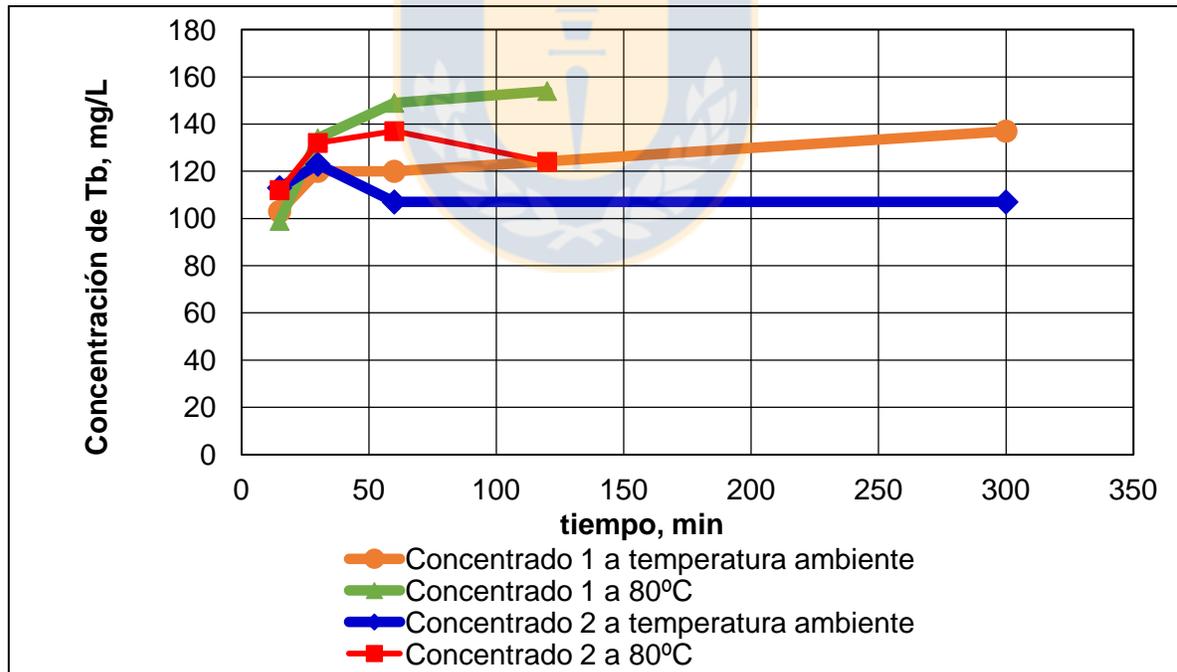


Figura 49. Concentración de Tb en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

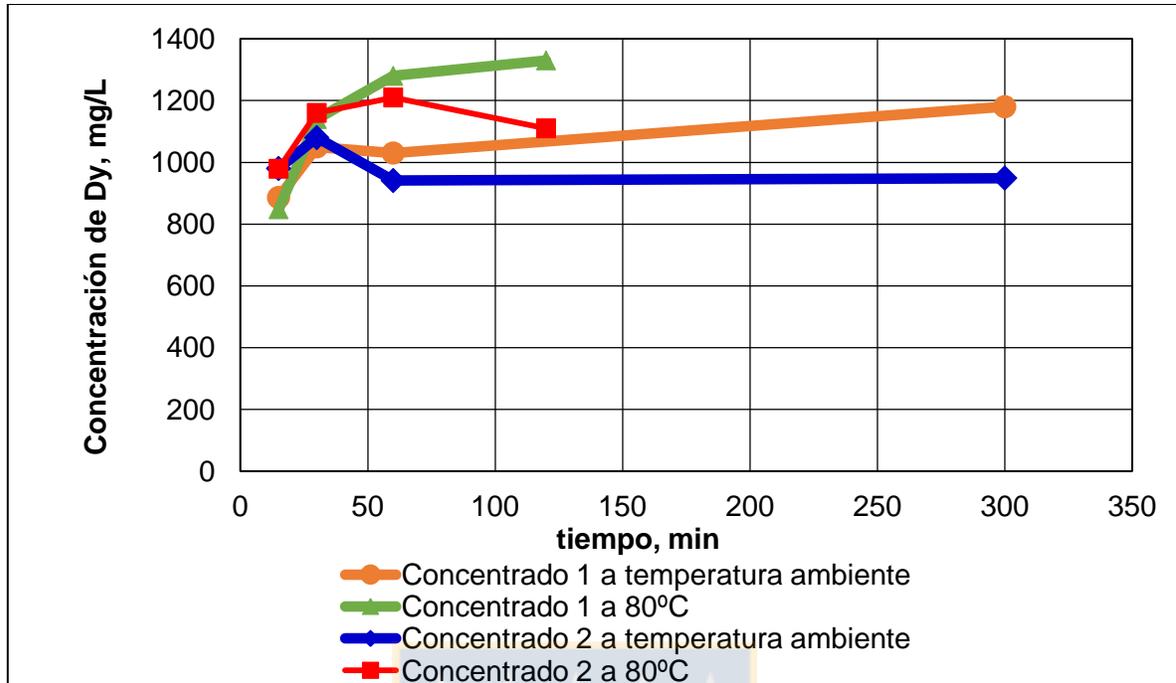


Figura 50. Concentración de Dy en función del tiempo, para PLS de C11 y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

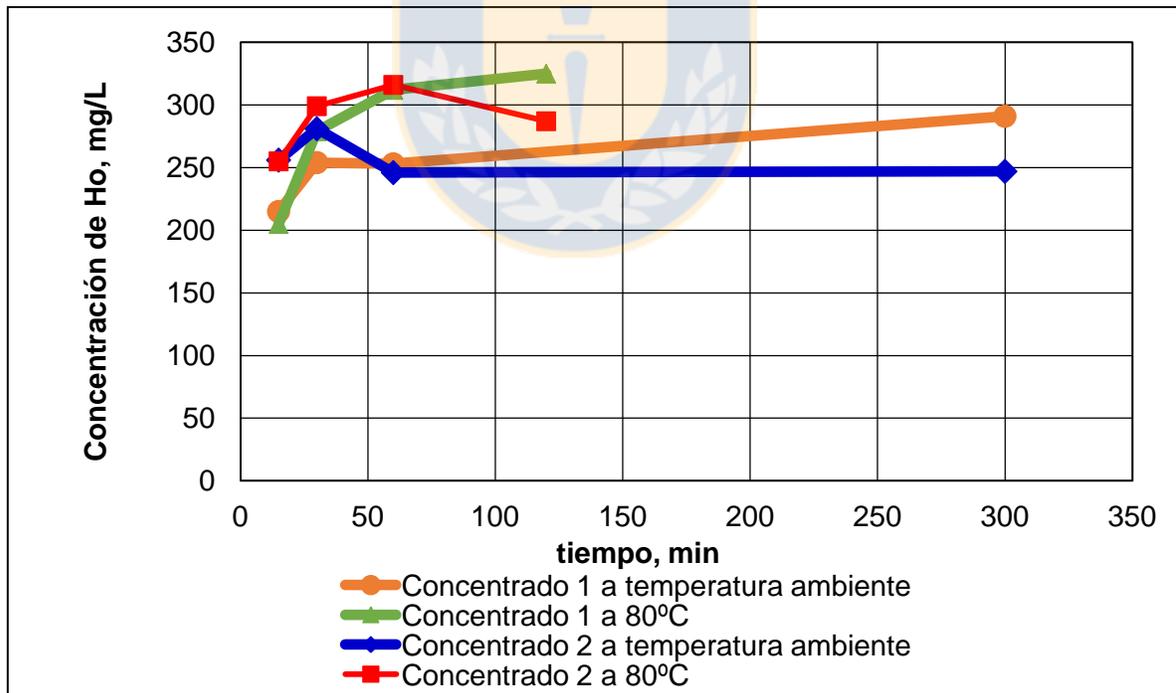


Figura 51. Concentración de Ho en función del tiempo, para PLS de C11 y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

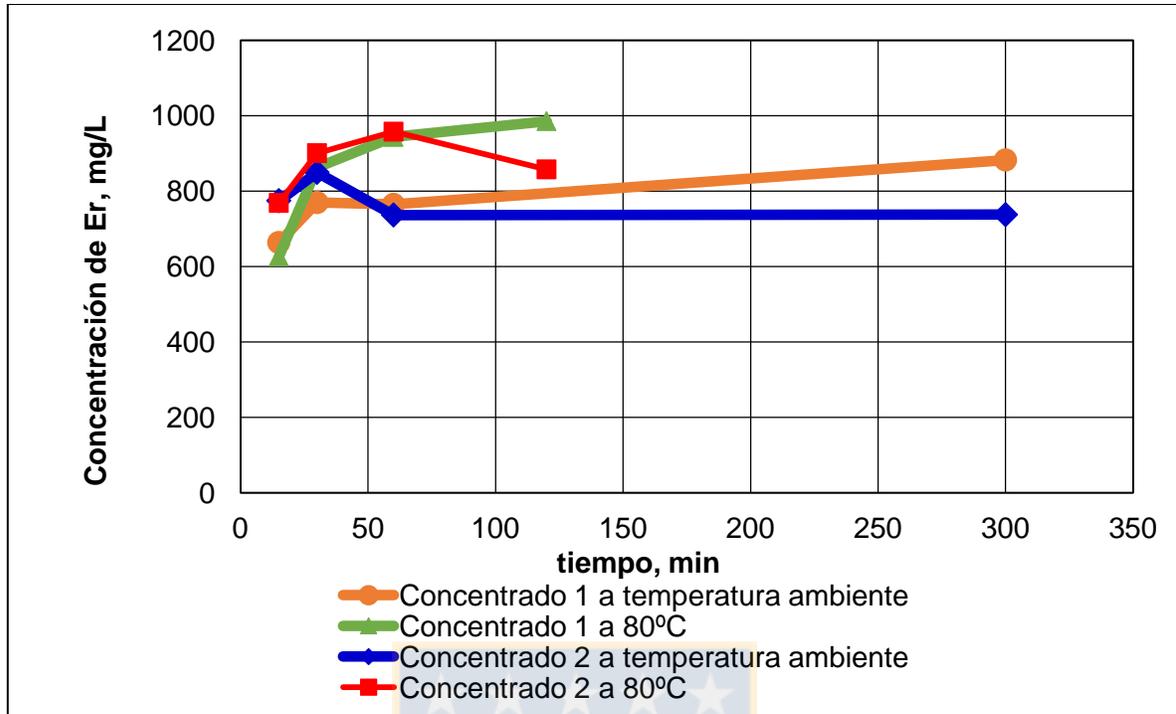


Figura 52. Concentración de Er en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

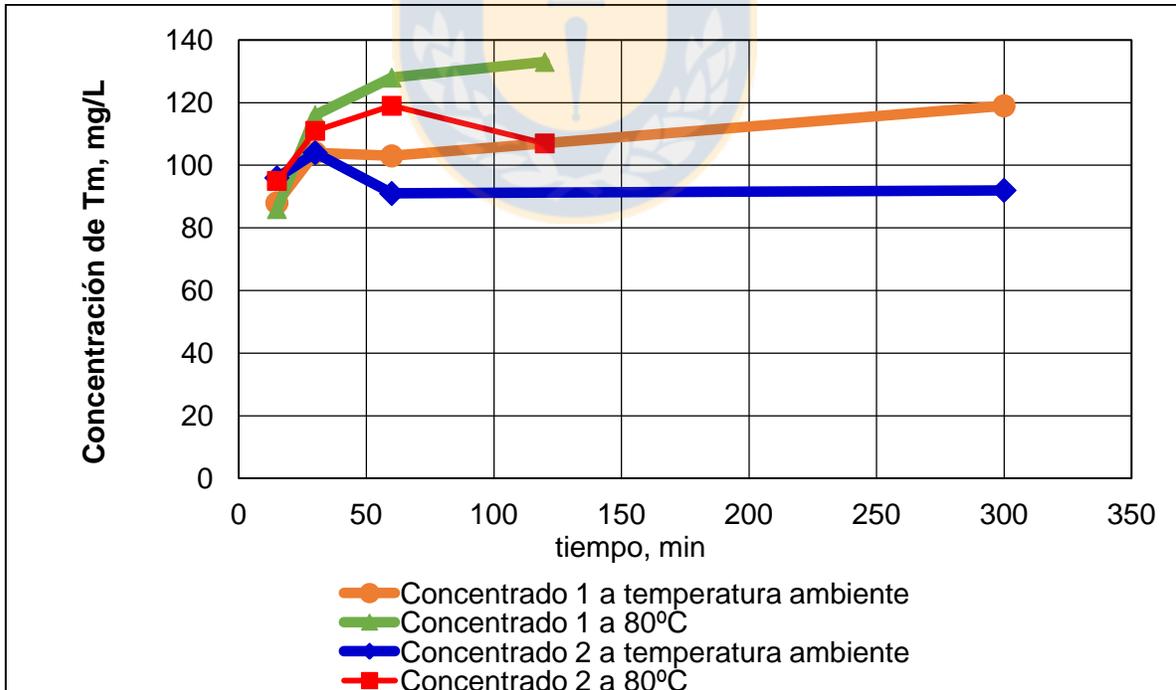


Figura 53. Concentración de Tm en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

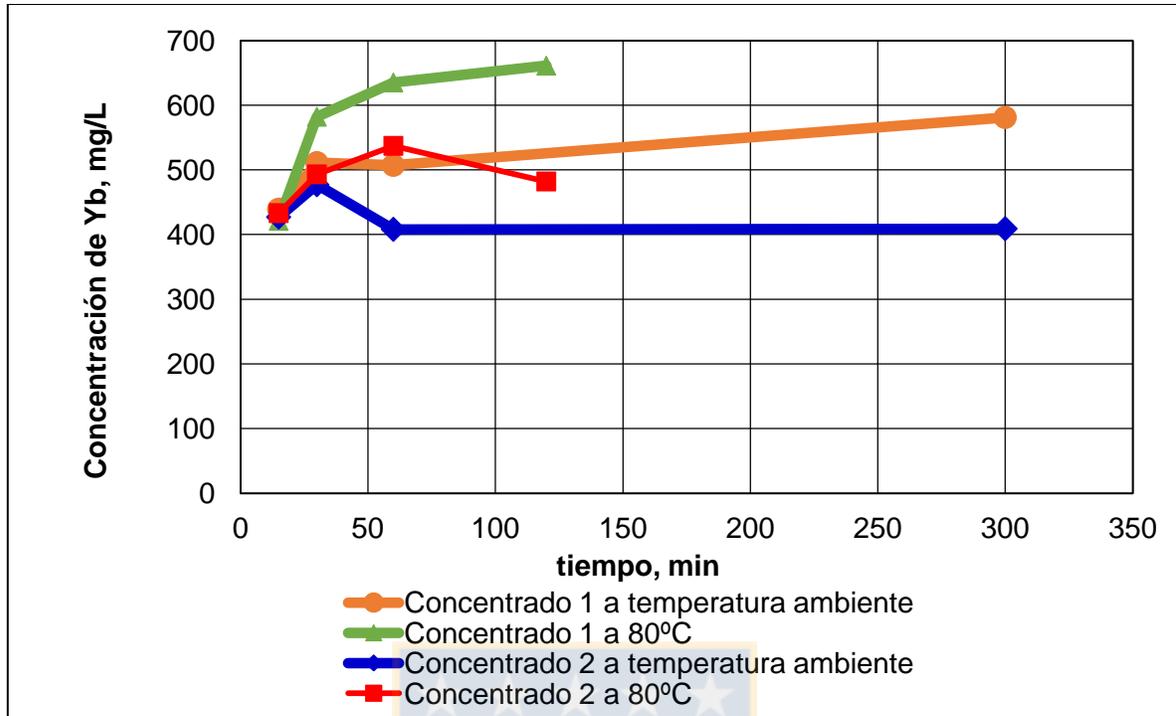


Figura 54. Concentración de Yb en función del tiempo, para PLS de C11 y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

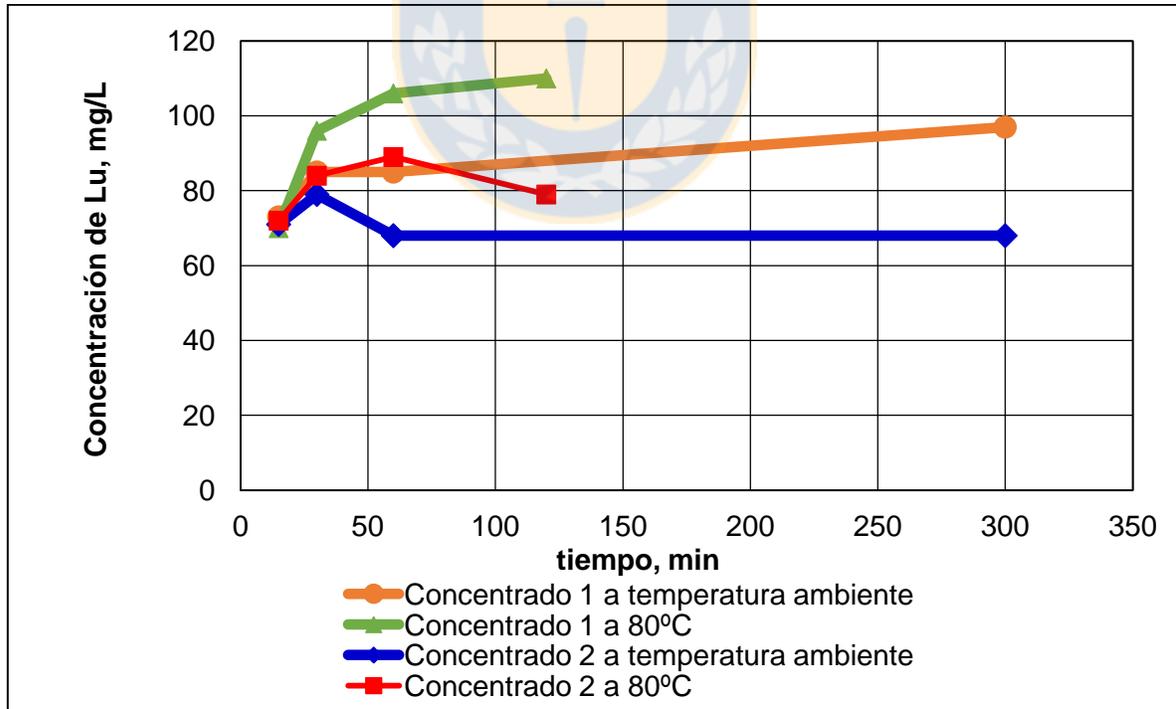


Figura 55. Concentración de Lu en función del tiempo, para PLS de C11 y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

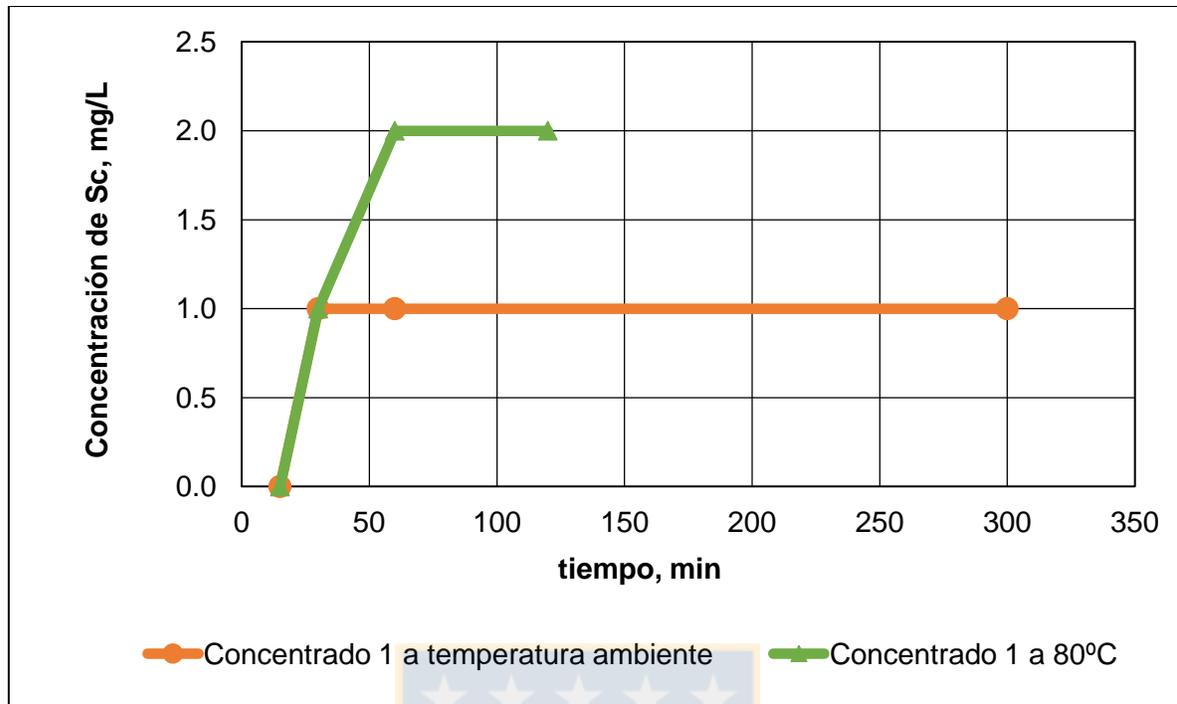


Figura 56. Concentración de Sc en función del tiempo, para PLS de C1I y C2P a temperatura ambiente y 80°C en etapa de lixiviación.

## 8 ANEXO B. PRUEBAS EN ETAPA DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

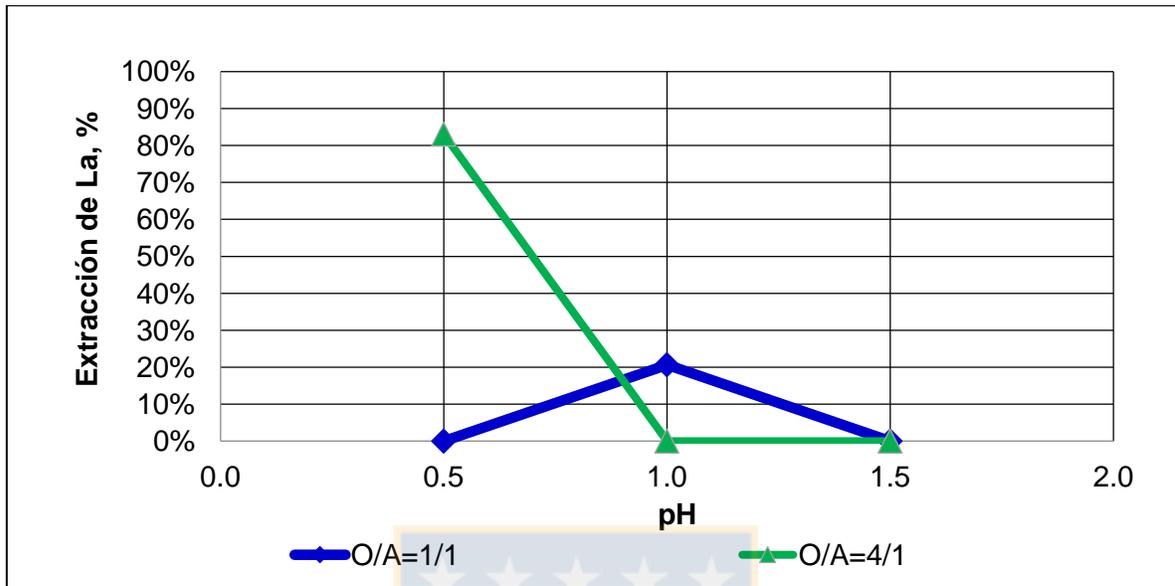


Figura 57. Porcentaje de lantano captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

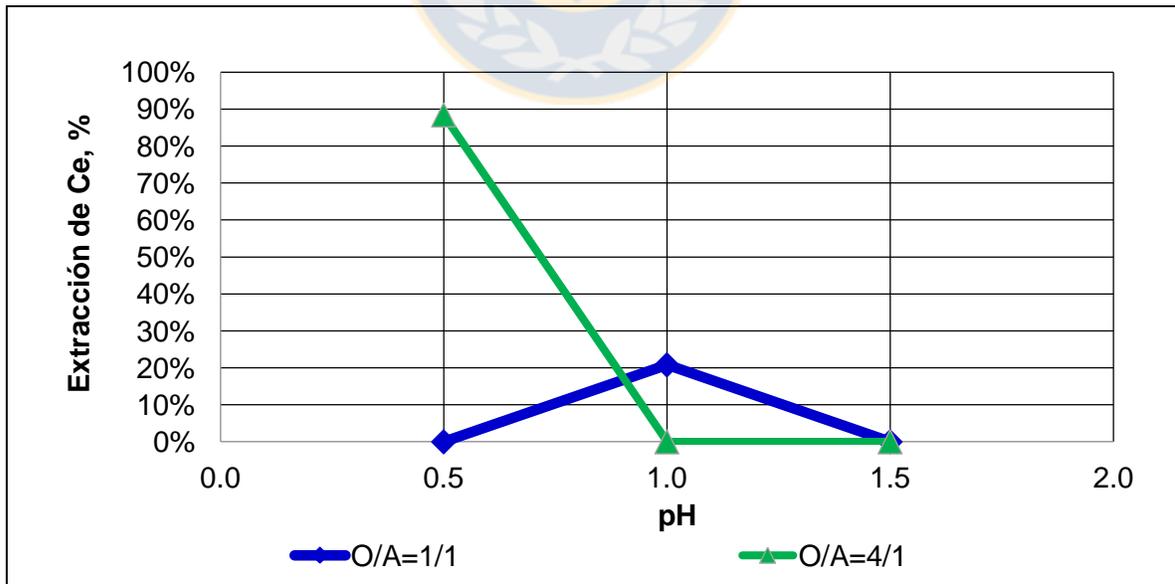


Figura 58. Porcentaje de cerio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

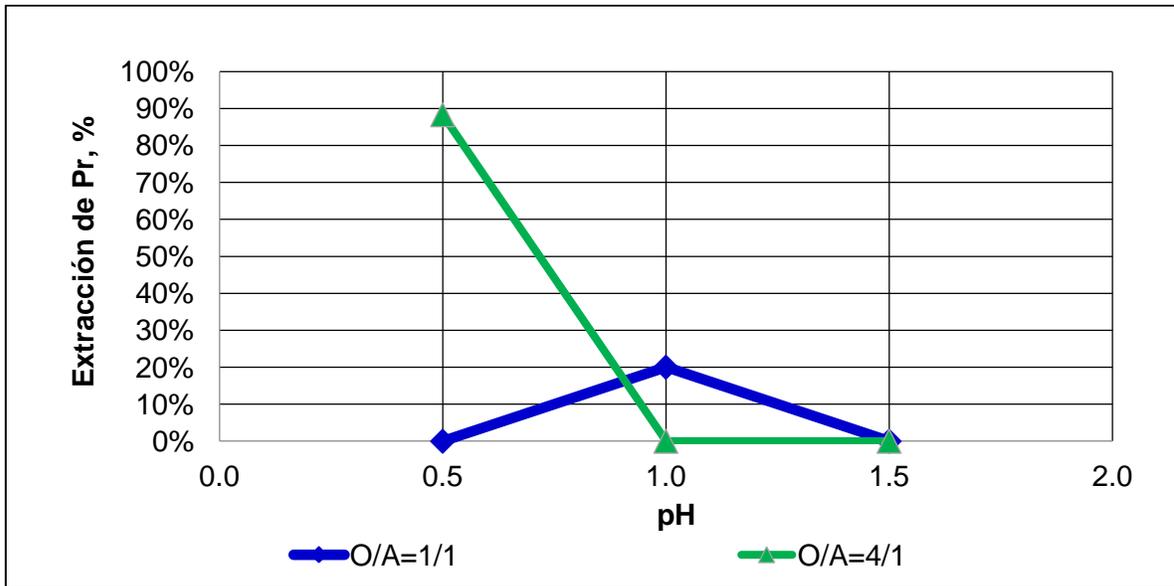


Figura 59. Porcentaje de praseodimio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

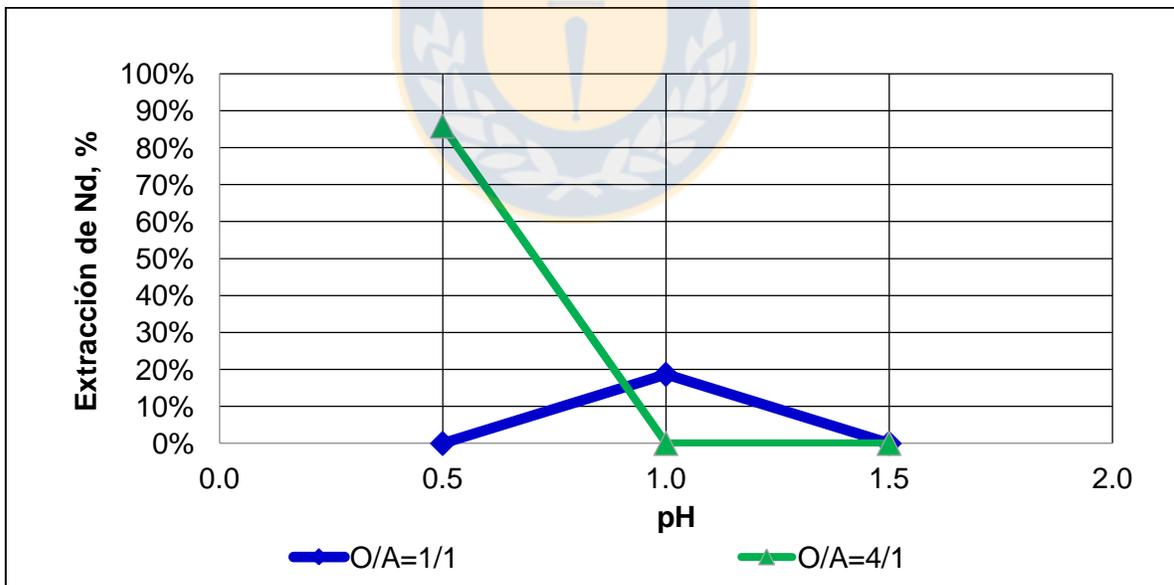


Figura 60. Porcentaje de neodimio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

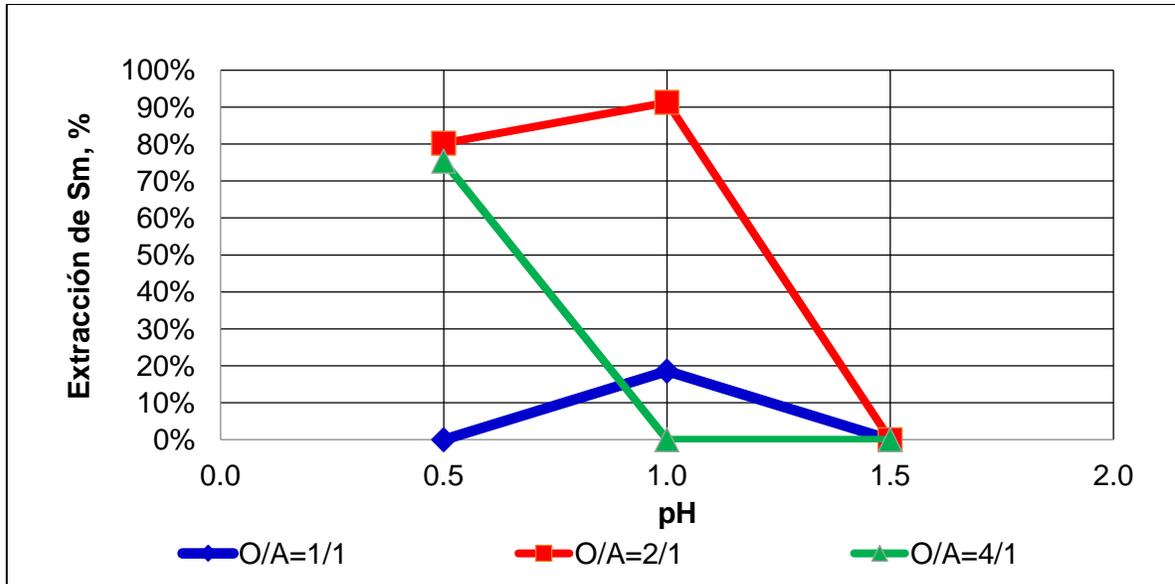


Figura 61. Porcentaje de samario captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

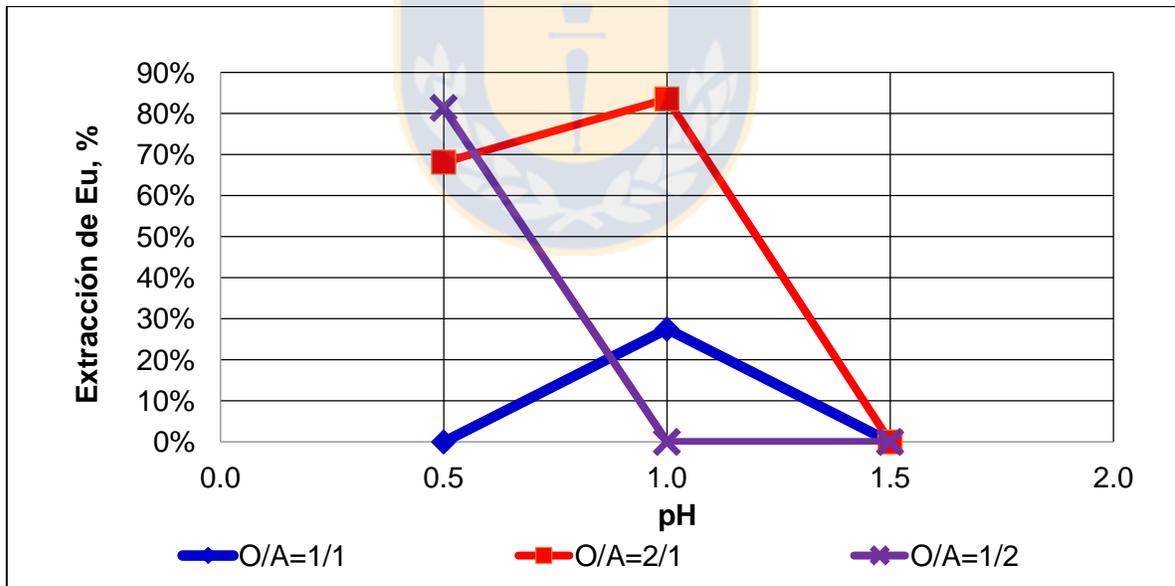


Figura 62. Porcentaje de europio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

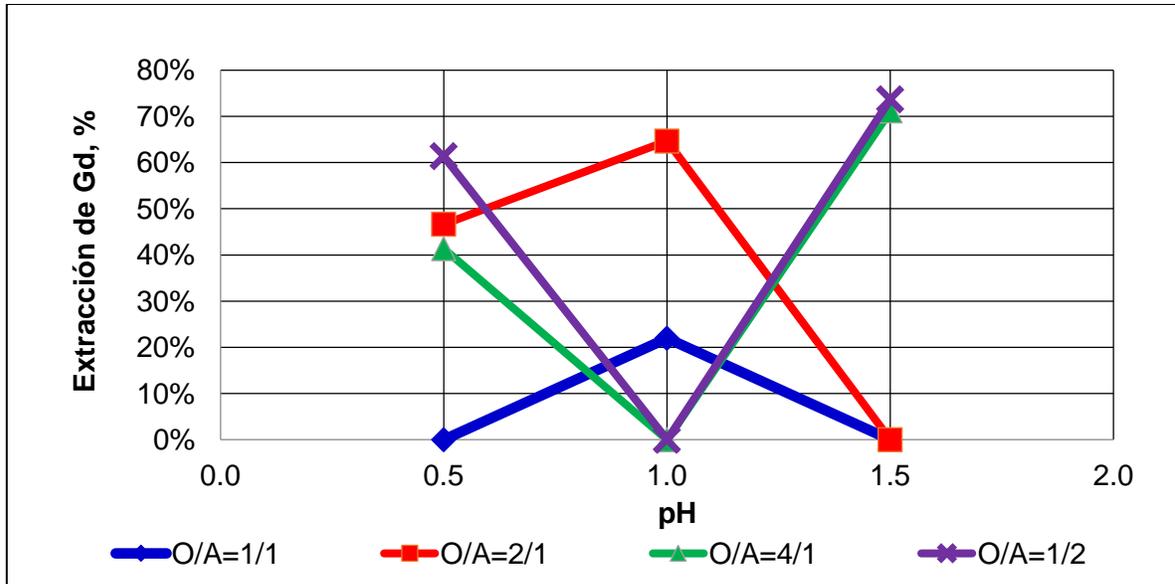


Figura 63. Porcentaje de gadolinio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

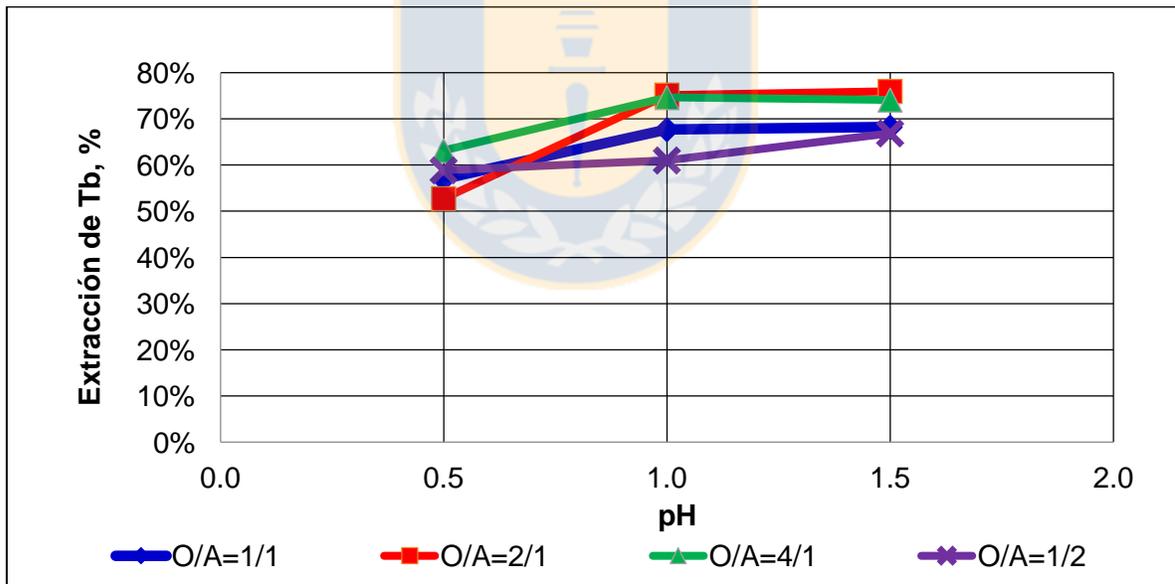


Figura 64. Porcentaje de terbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

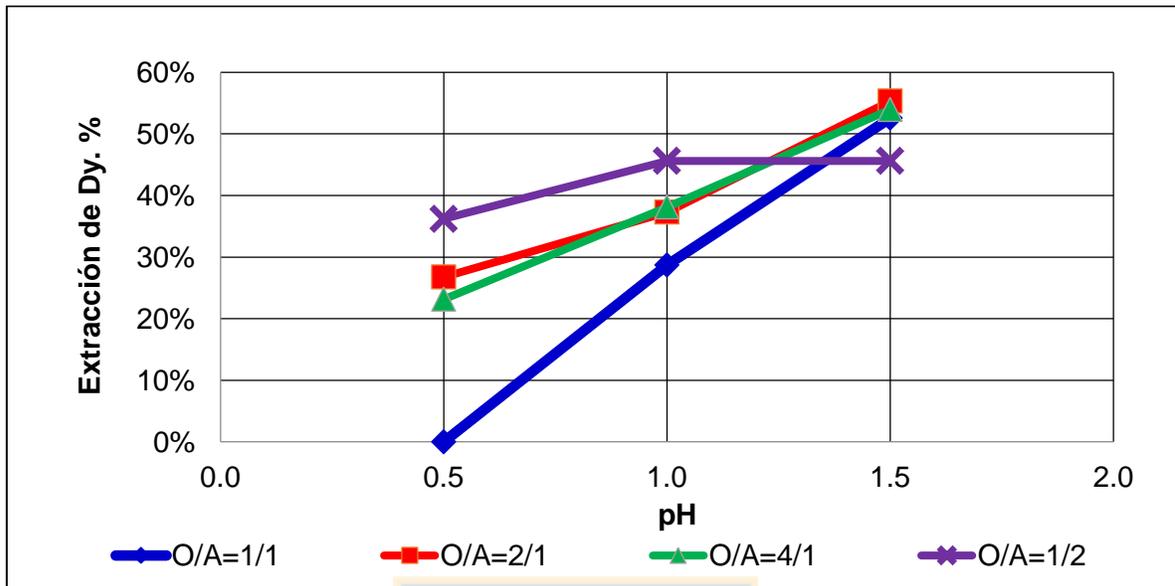


Figura 65. Porcentaje de disprosio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

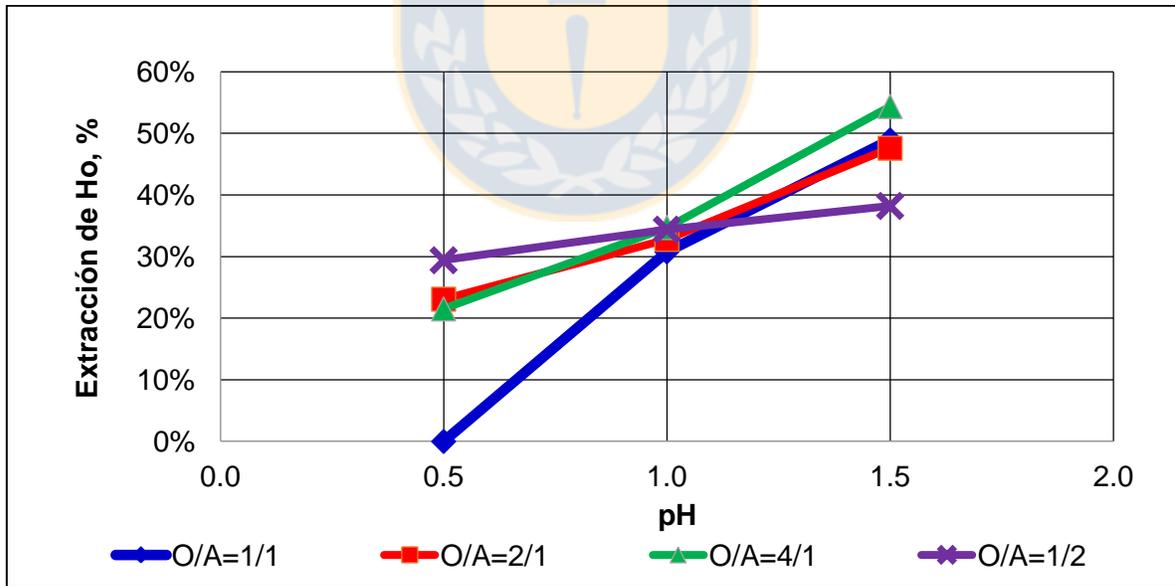


Figura 66. Porcentaje de holmio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

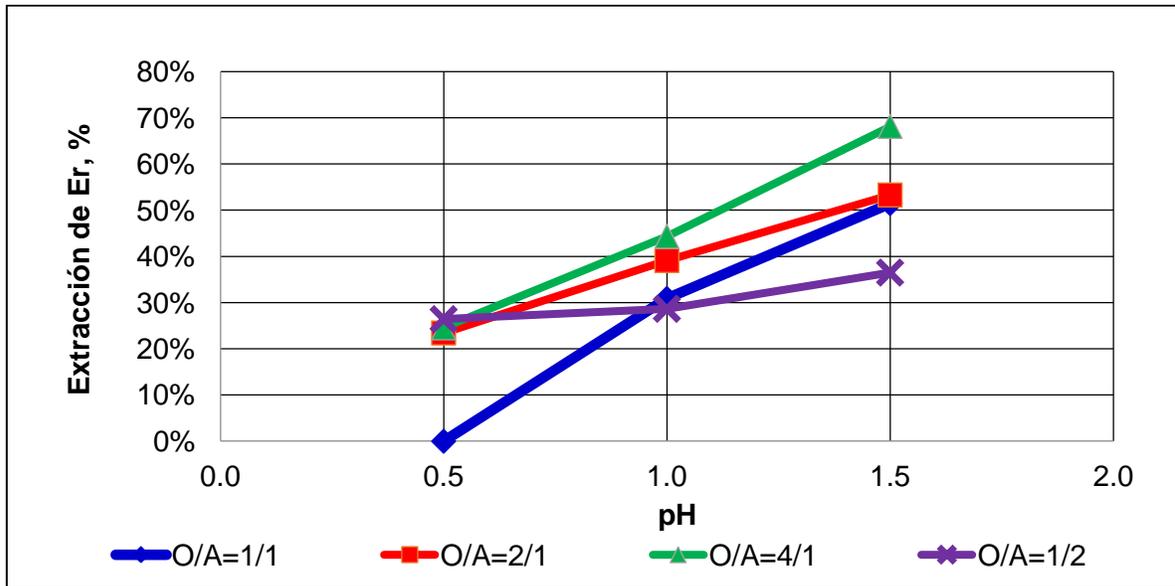


Figura 67. Porcentaje de erbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

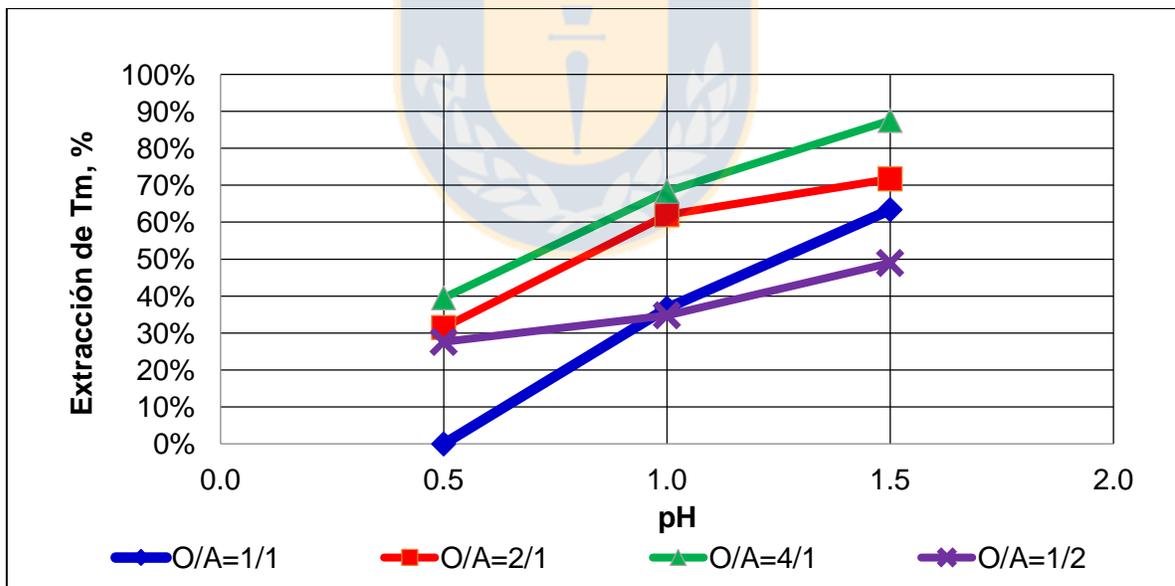


Figura 68. Porcentaje de tulio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

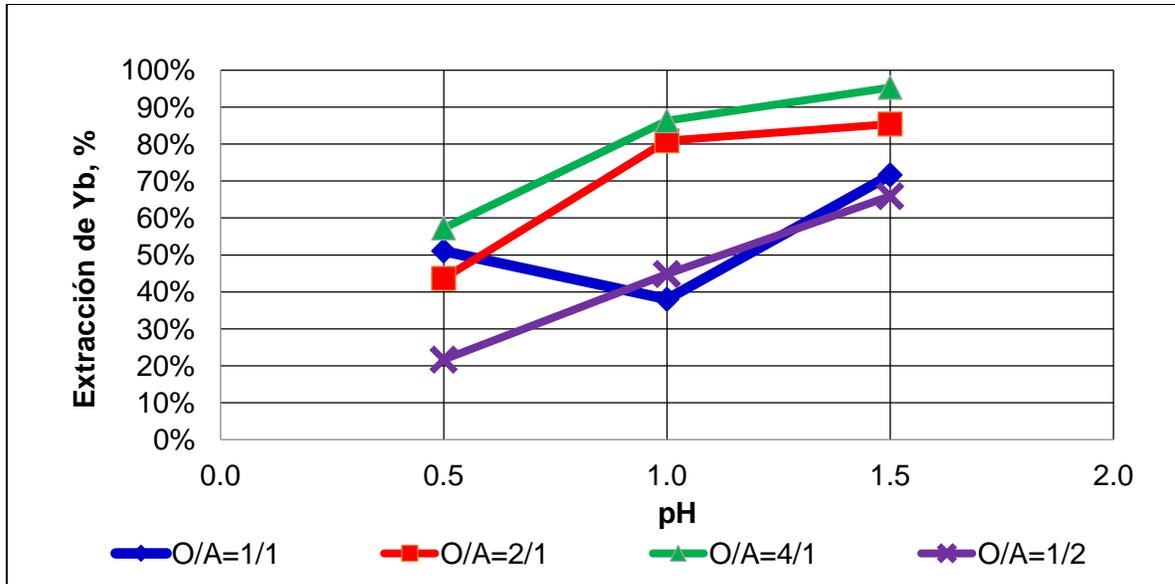


Figura 69. Porcentaje de iterbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

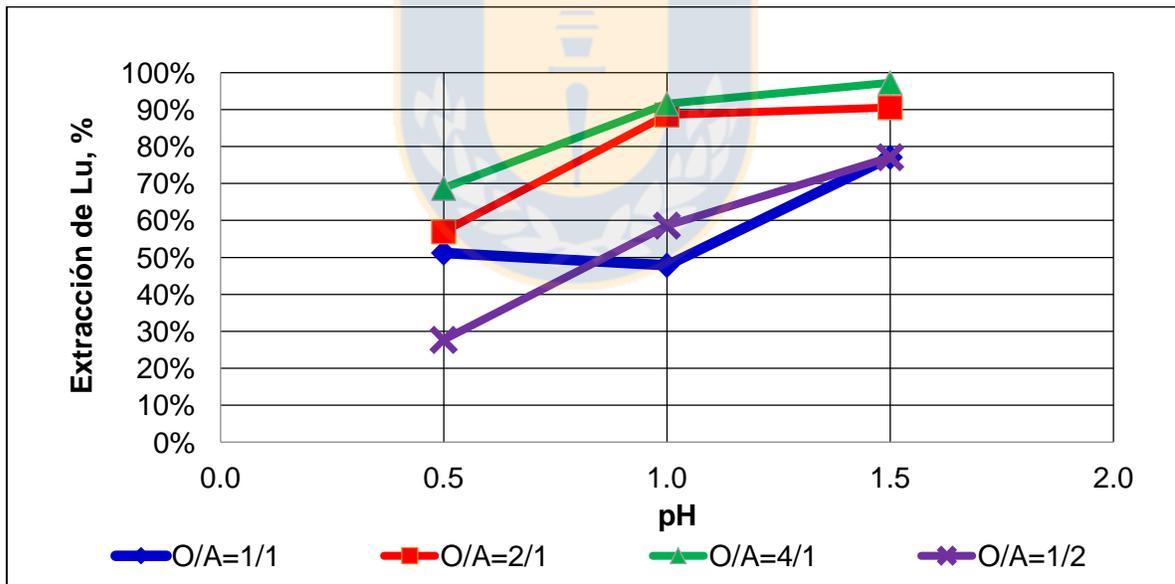


Figura 70. Porcentaje de lutecio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C1I.

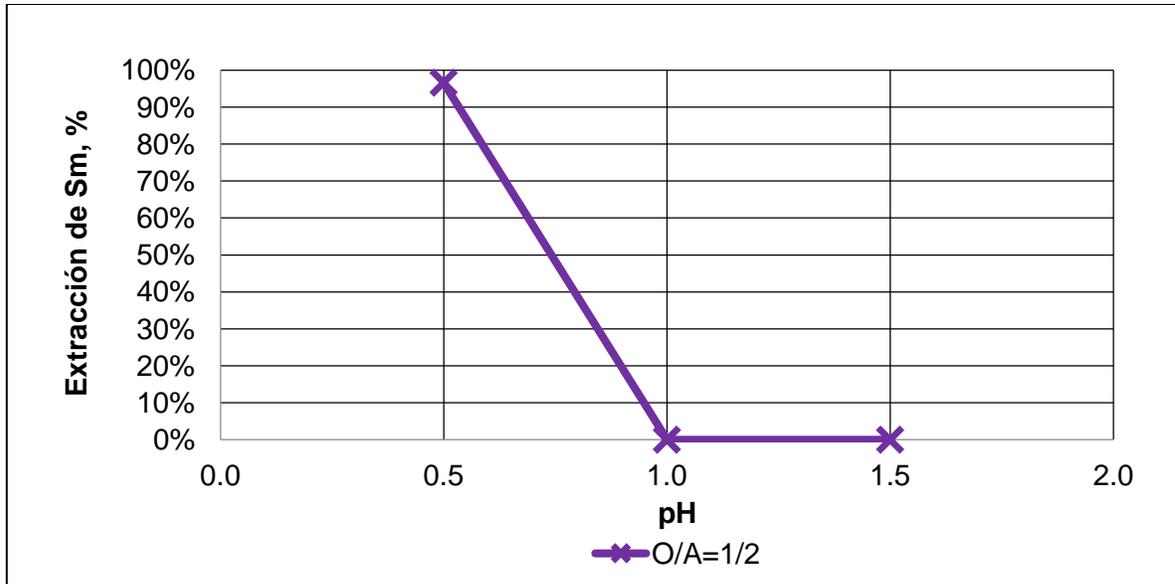


Figura 71. Porcentaje de samario captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

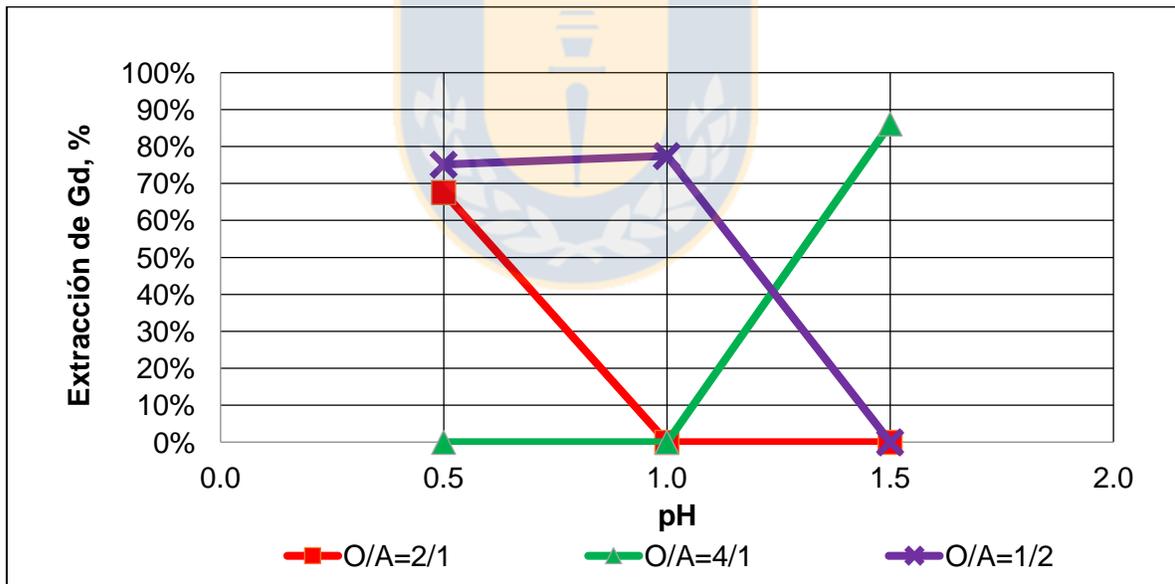


Figura 72. Porcentaje de gadolinio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

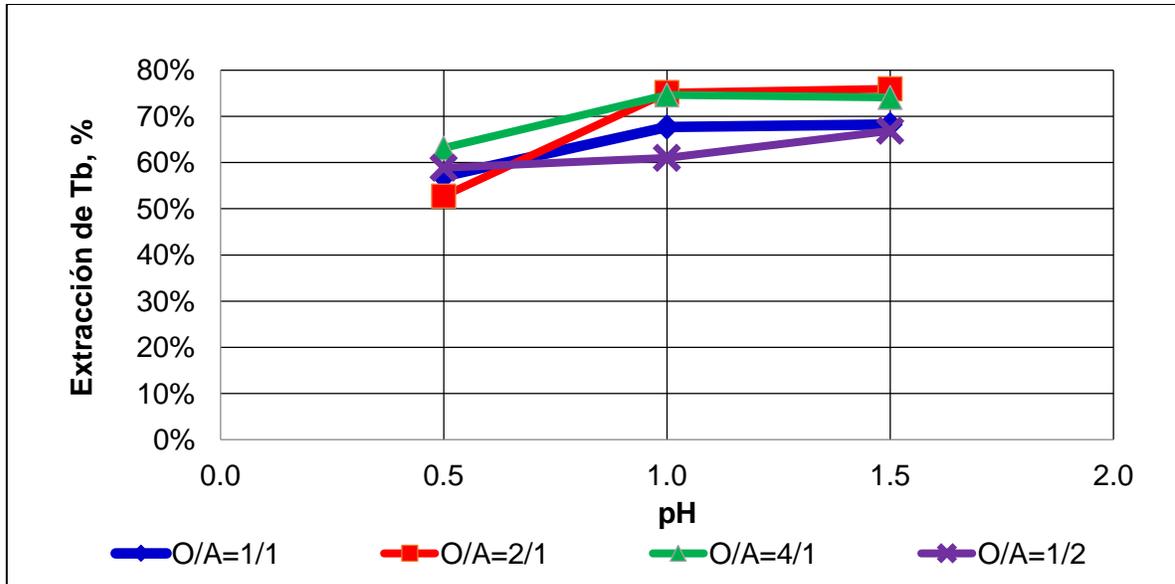


Figura 73. Porcentaje de terbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

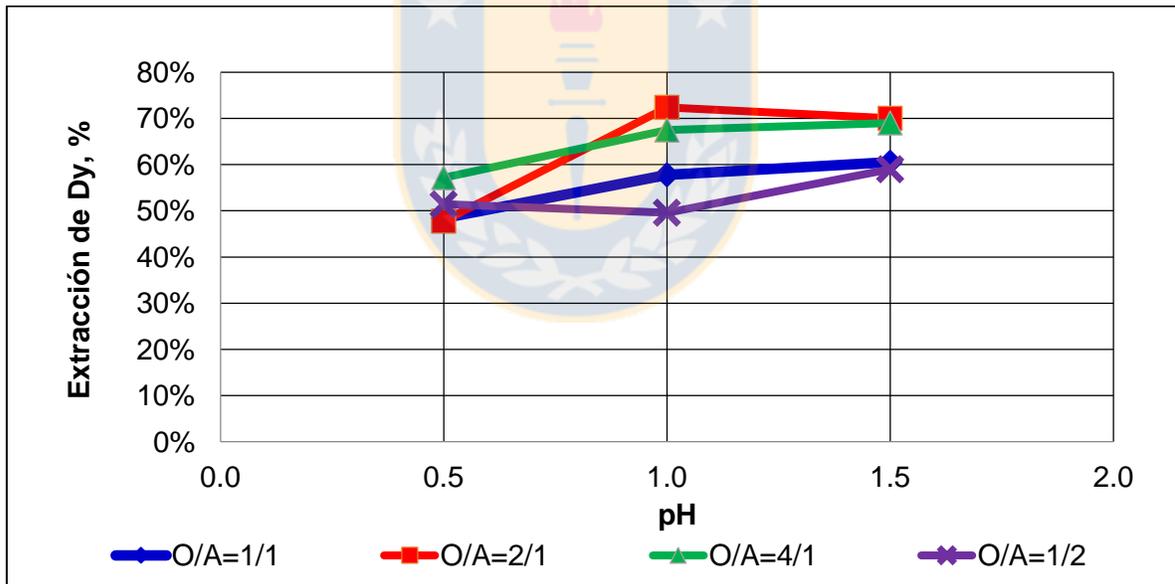


Figura 74. Porcentaje de disprosio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

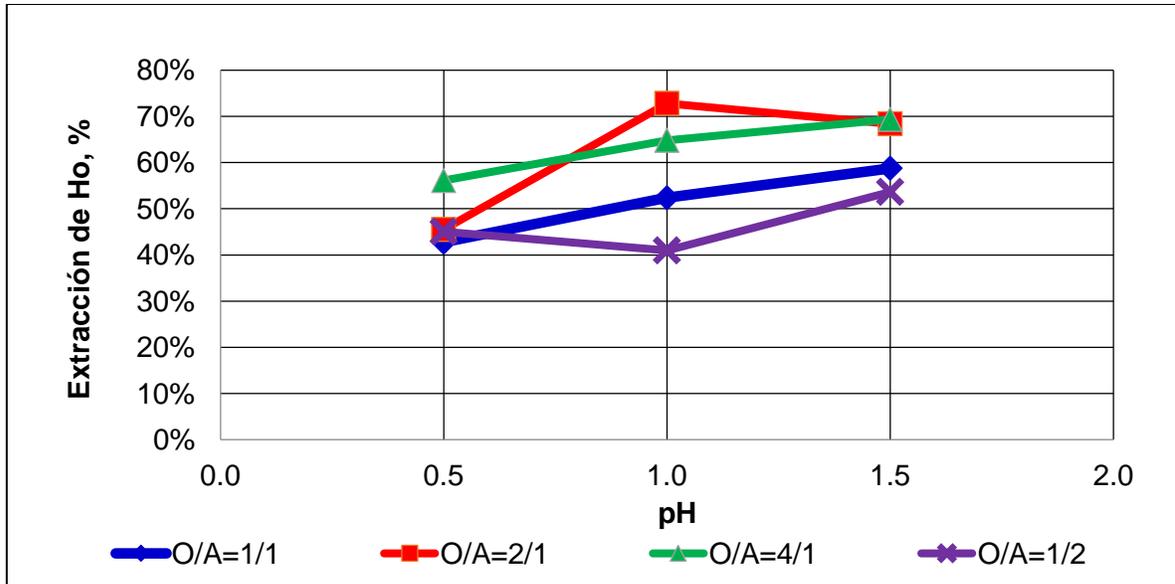


Figura 75. Porcentaje de holmio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

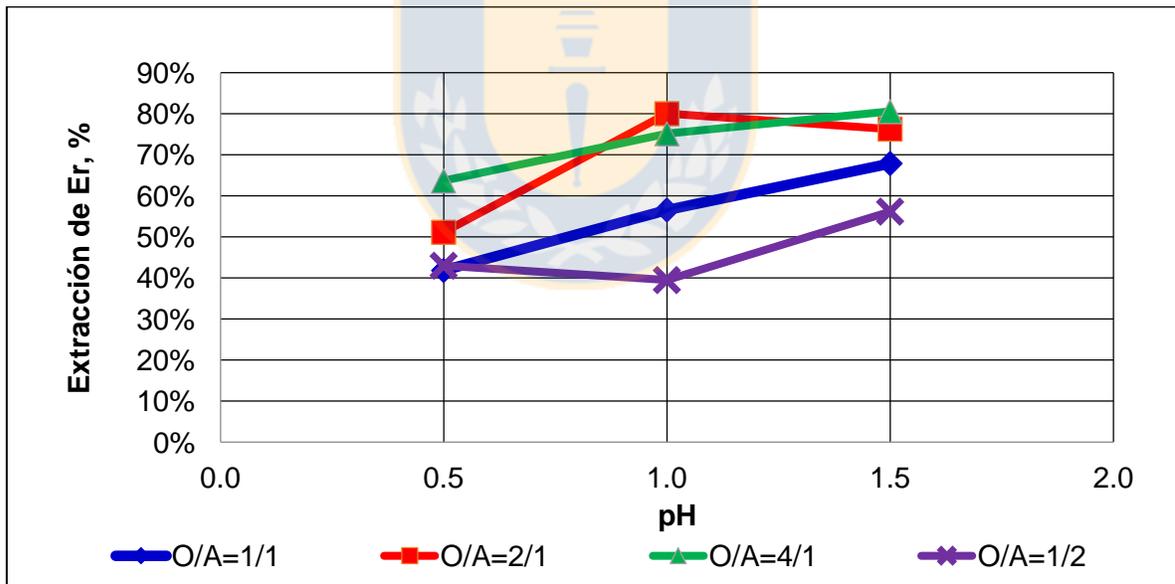


Figura 76. Porcentaje de erbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

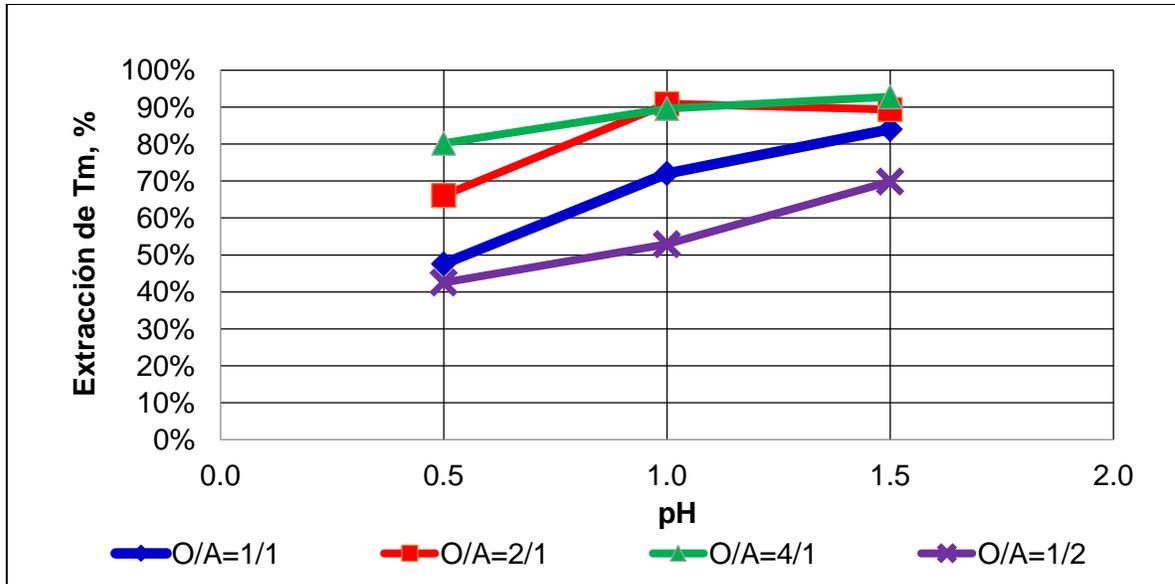


Figura 77. Porcentaje de tulio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

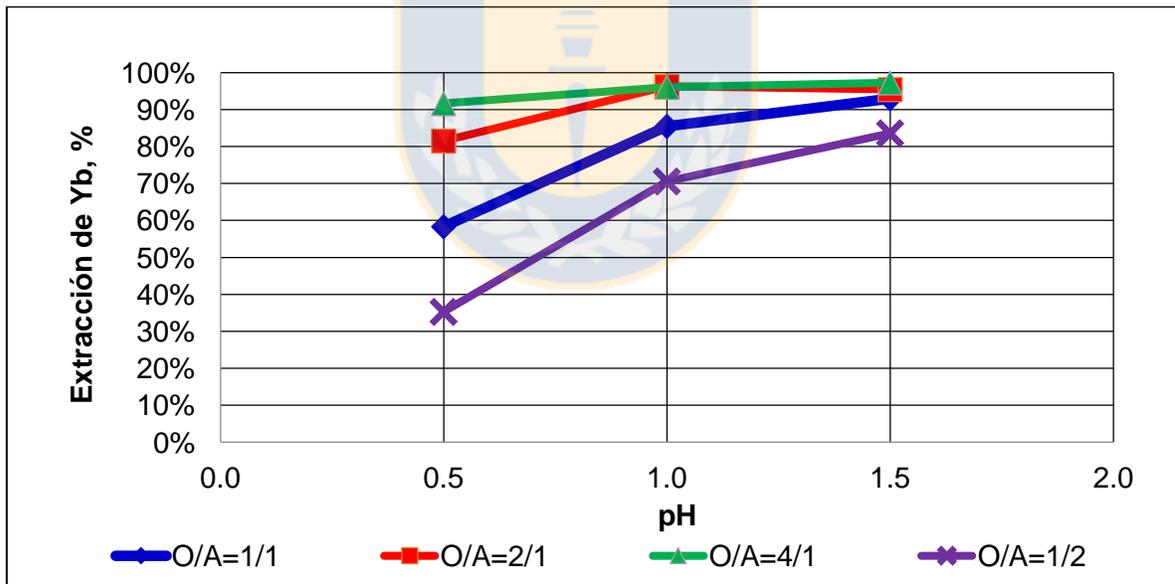


Figura 78. Porcentaje de iterbio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.

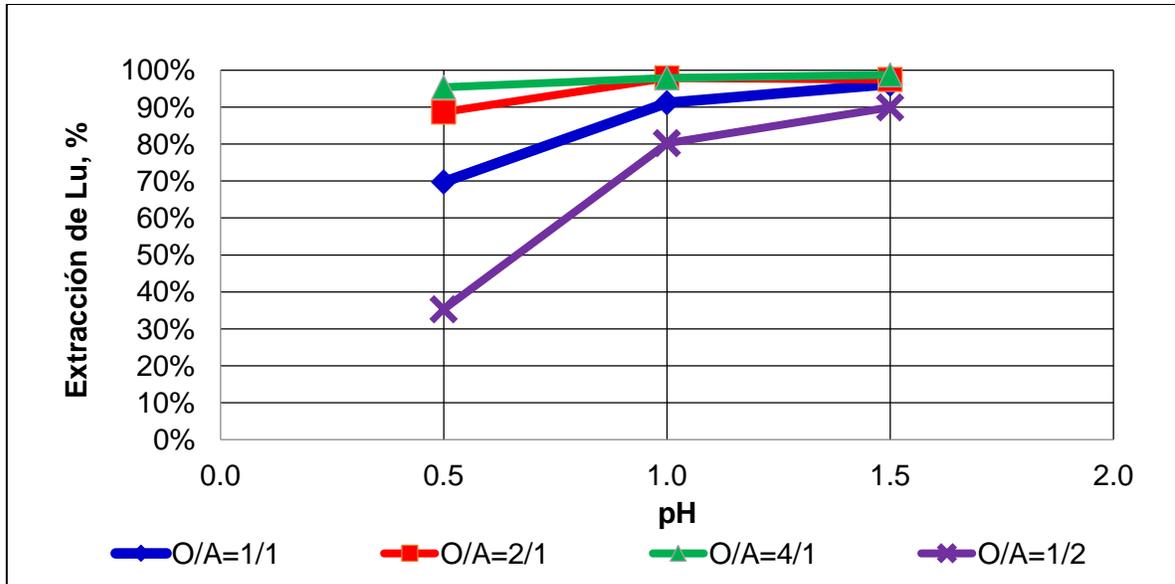


Figura 79. Porcentaje de lutecio captado en el orgánico de la etapa de extracción, en función del pH a diferentes razones orgánico-acuoso para PLS de C2P.



## 9 ANEXO C. PRUEBAS EN ETAPA DE RE-EXTRACCIÓN

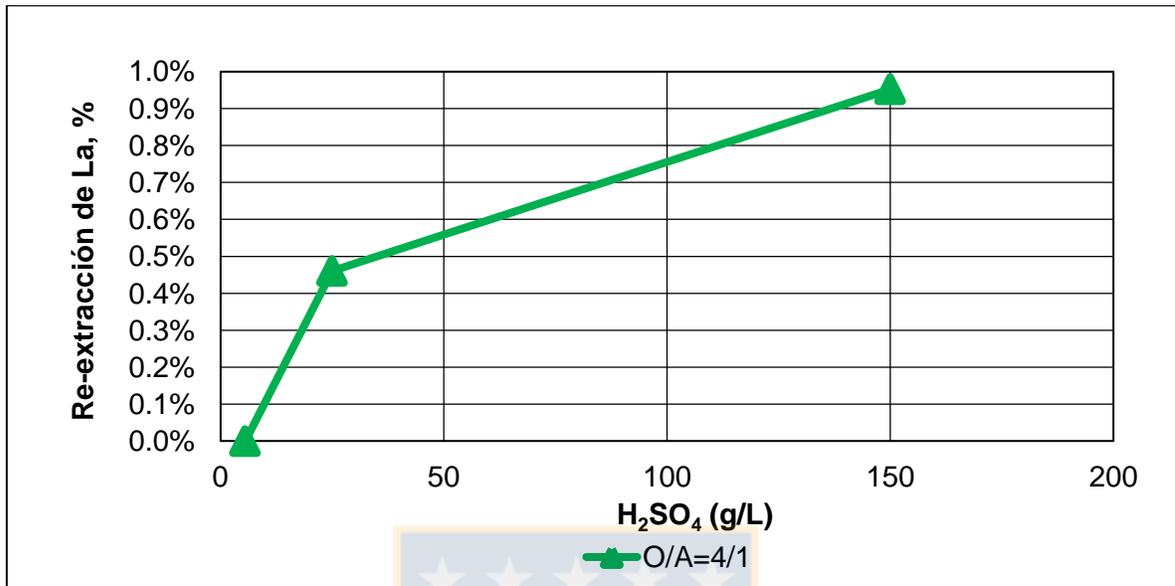


Figura 80. Porcentaje de lantano descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

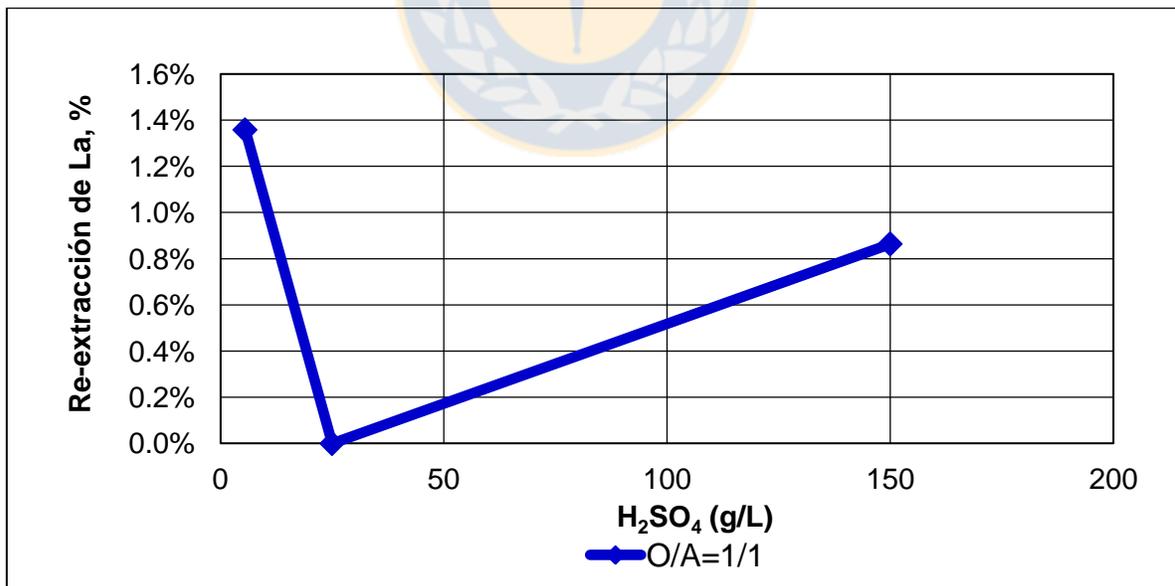


Figura 81. Porcentaje de lantano descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

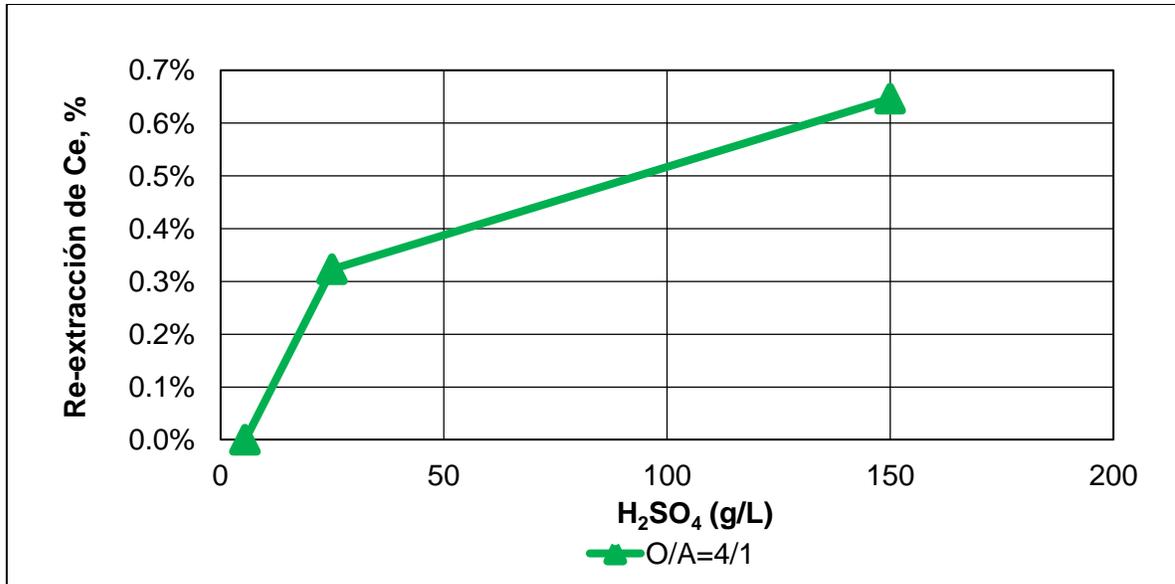


Figura 82. Porcentaje de cerio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

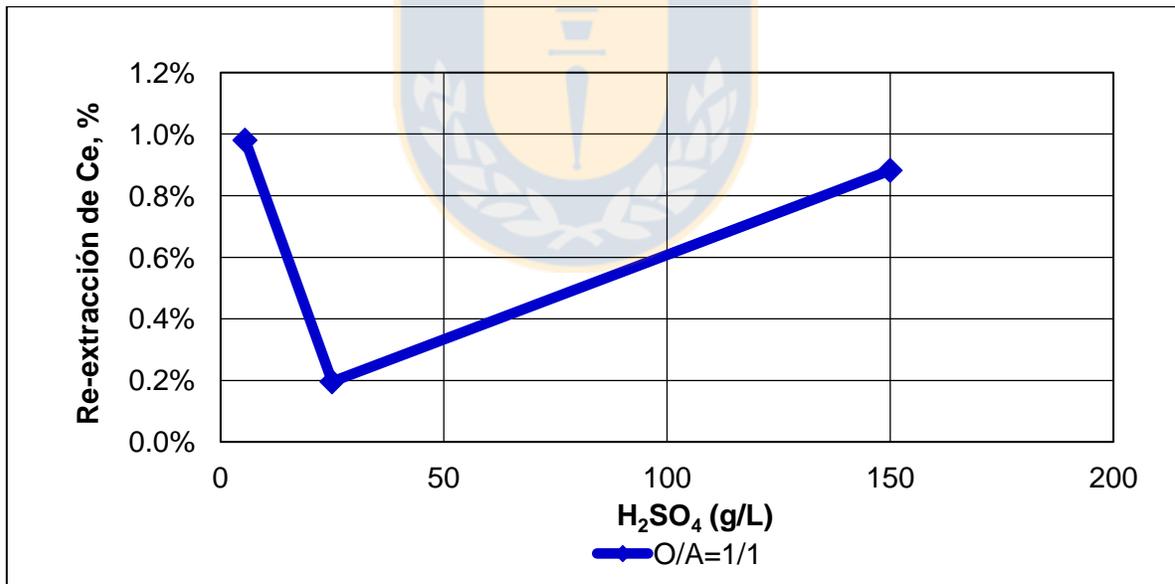


Figura 83. Porcentaje de cerio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

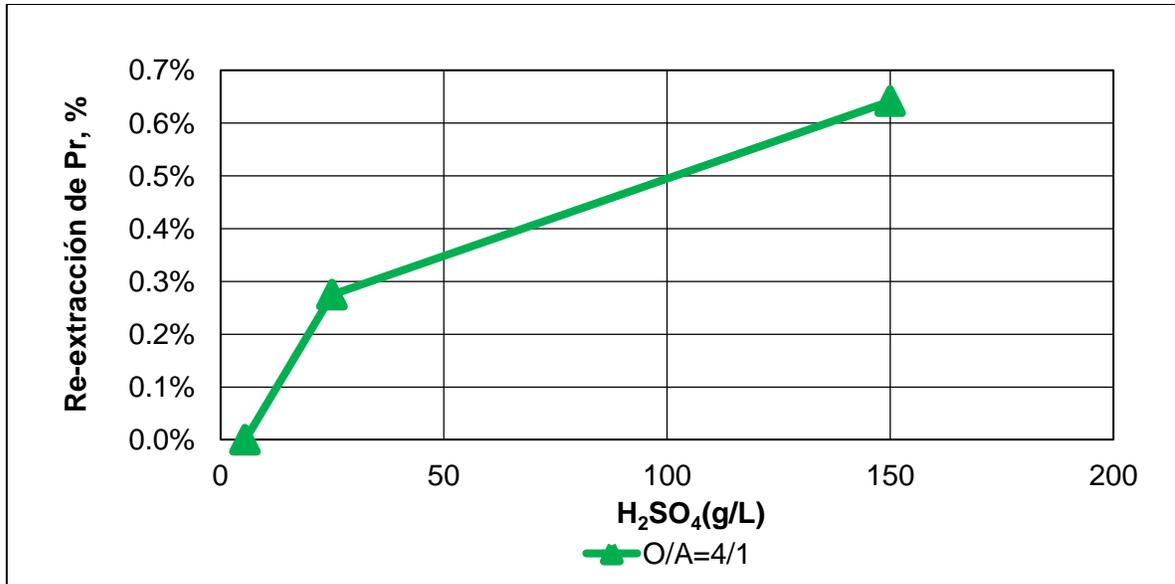


Figura 84. Porcentaje de praseodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

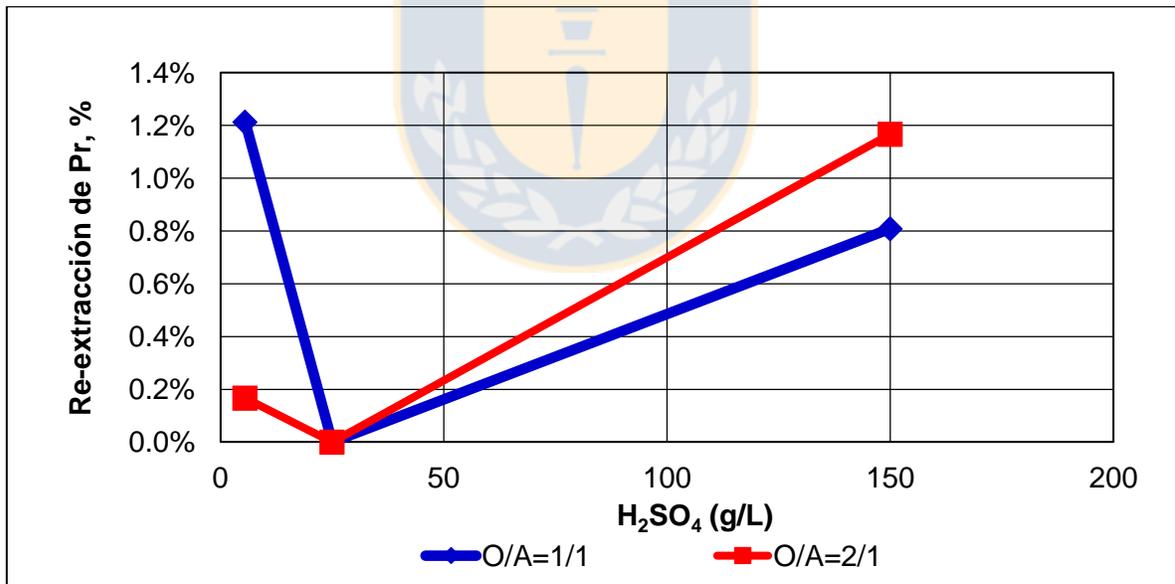


Figura 85. Porcentaje de praseodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

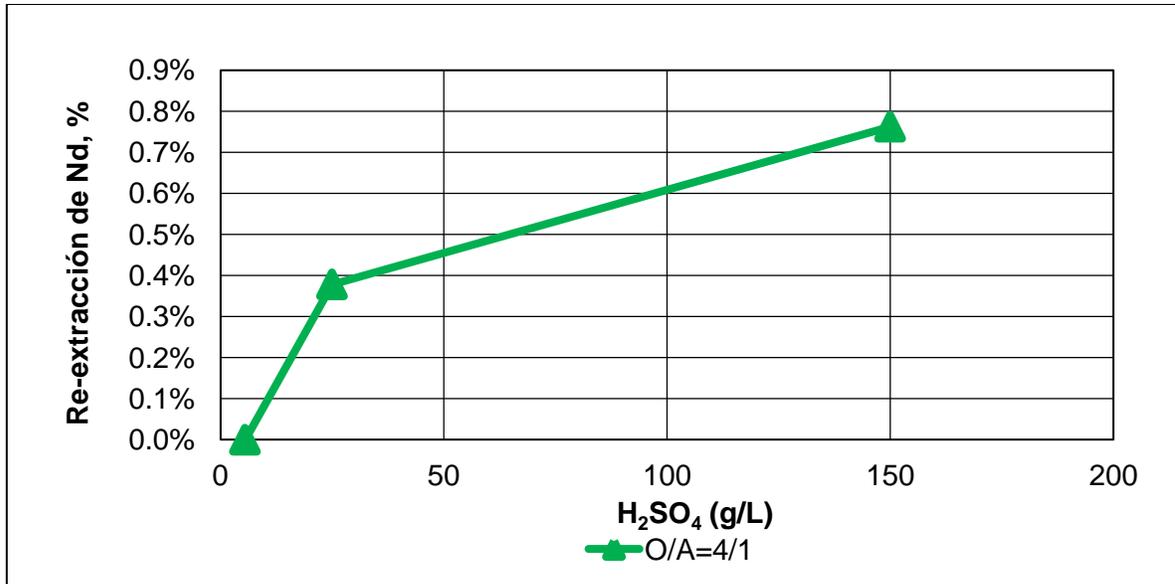


Figura 86. Porcentaje de neodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

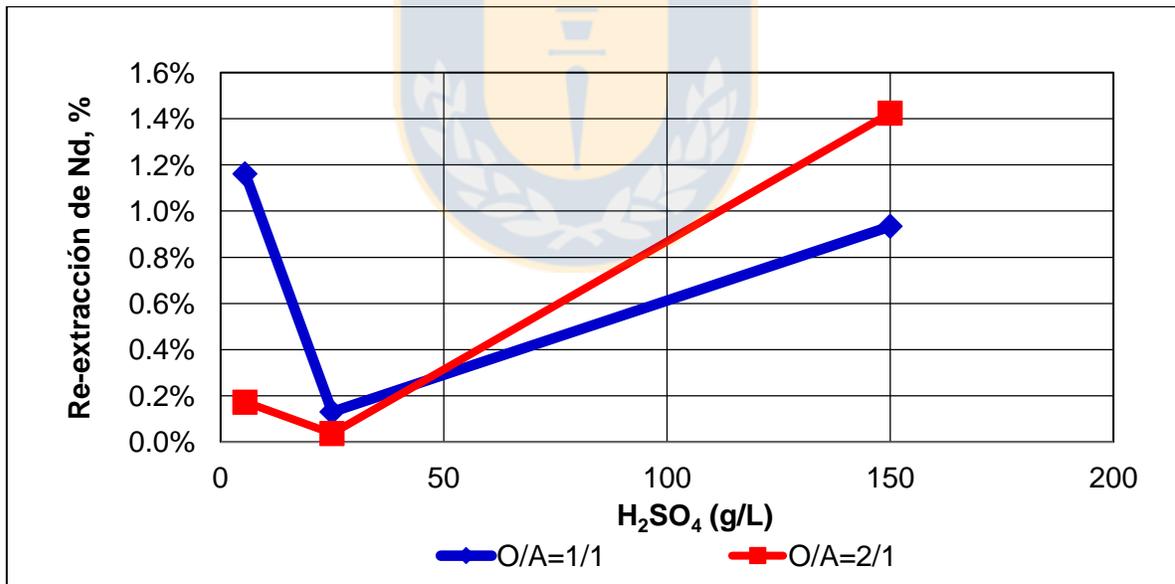


Figura 87. Porcentaje de neodimio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

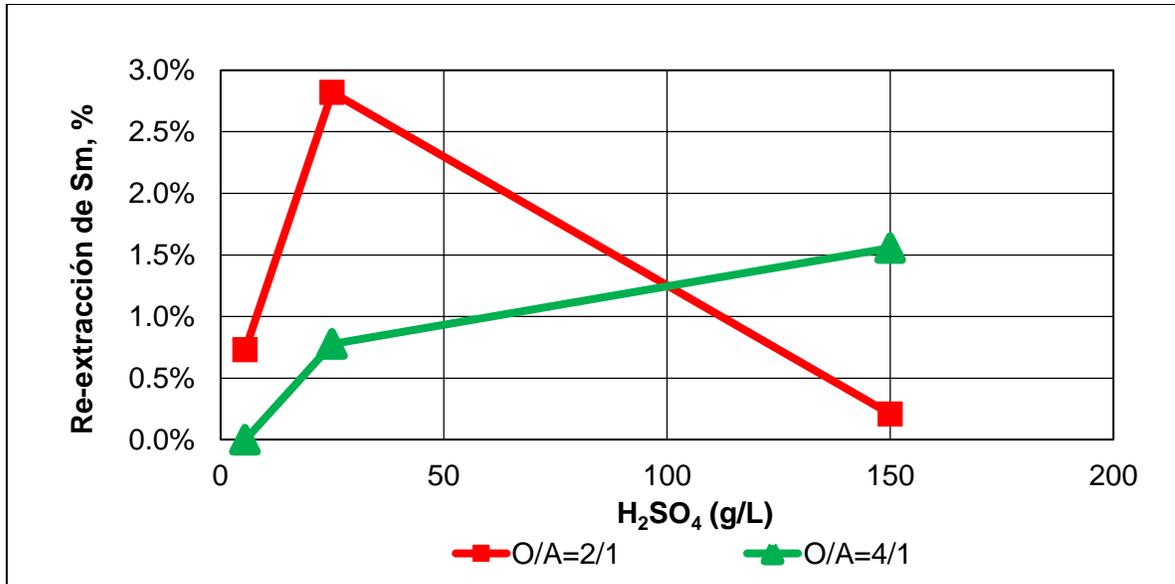


Figura 88. Porcentaje de samario descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

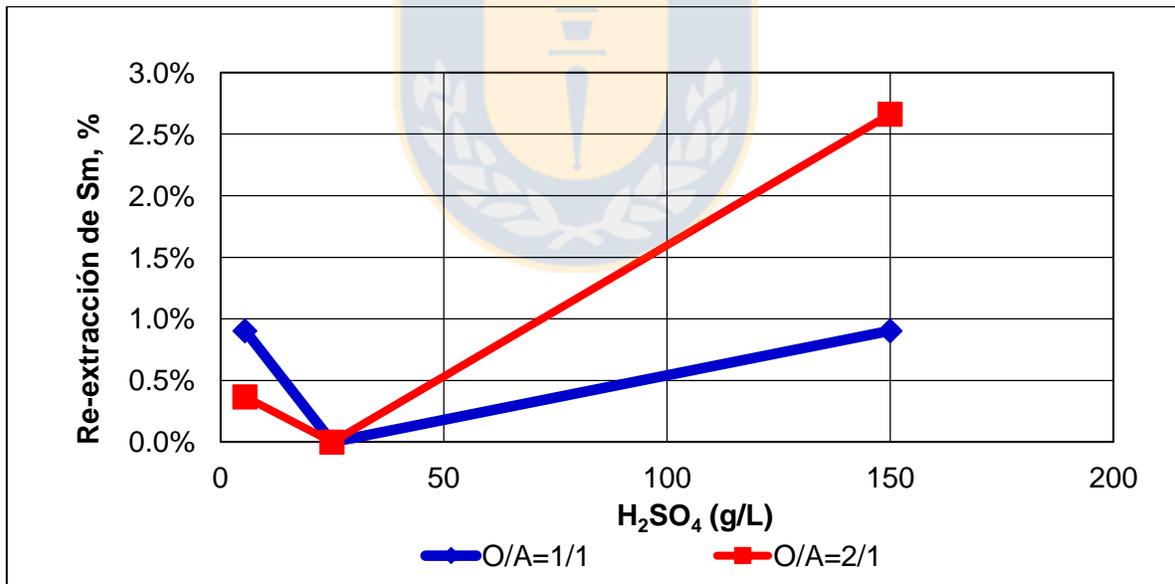


Figura 89. Porcentaje de samario descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

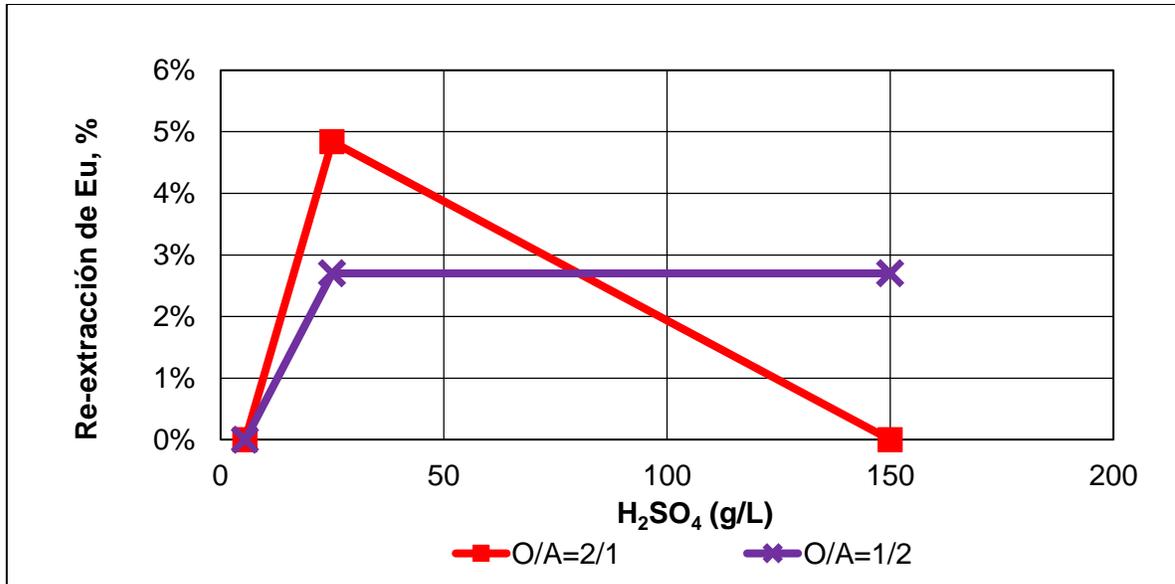


Figura 90. Porcentaje de europio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

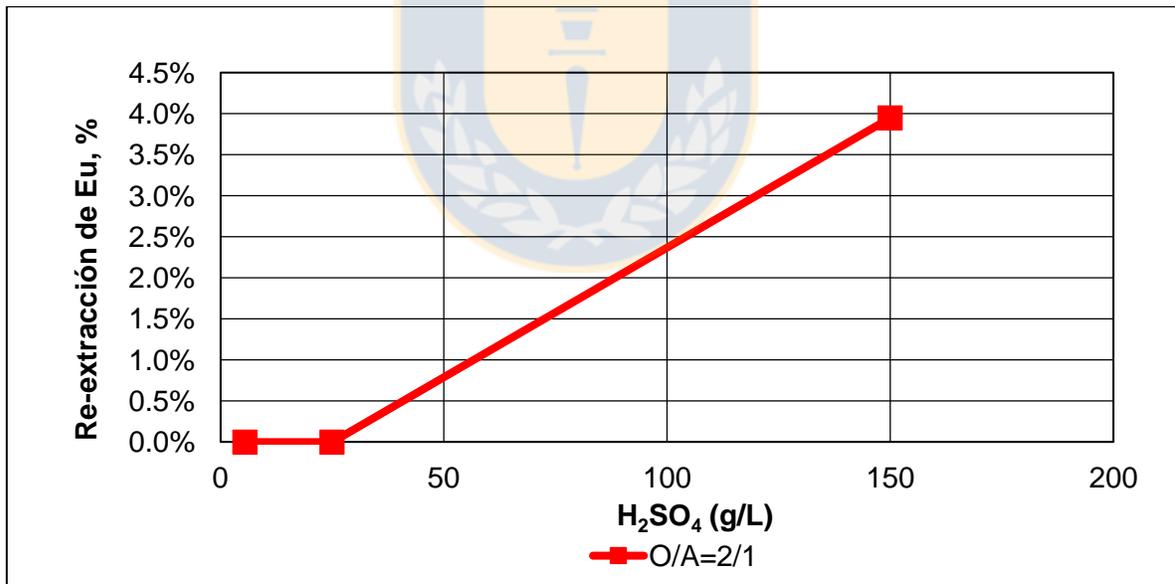


Figura 91. Porcentaje de europio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico-acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

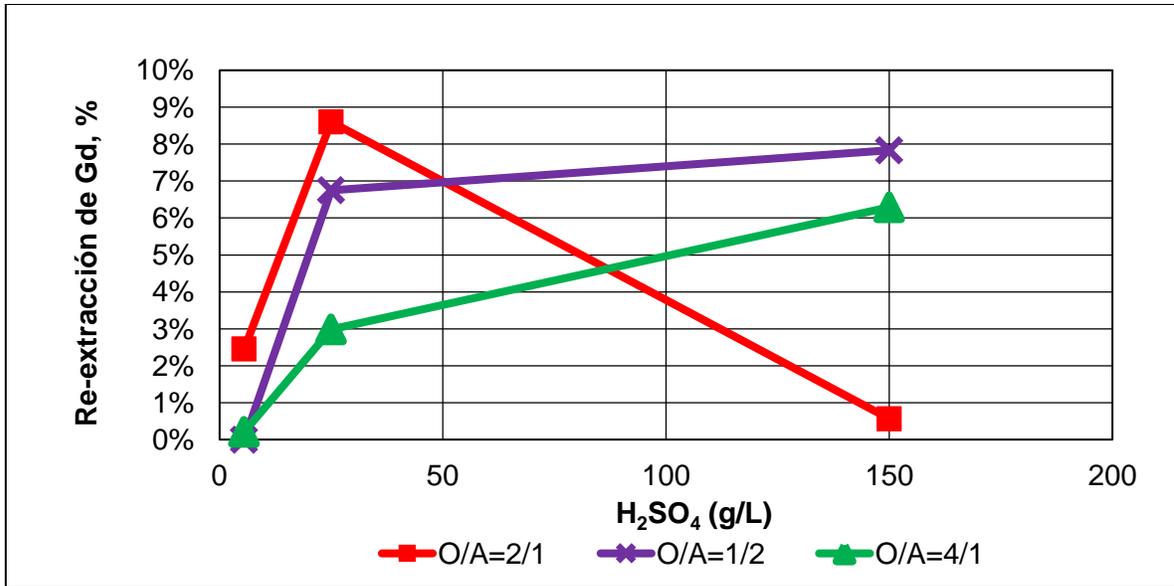


Figura 92. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

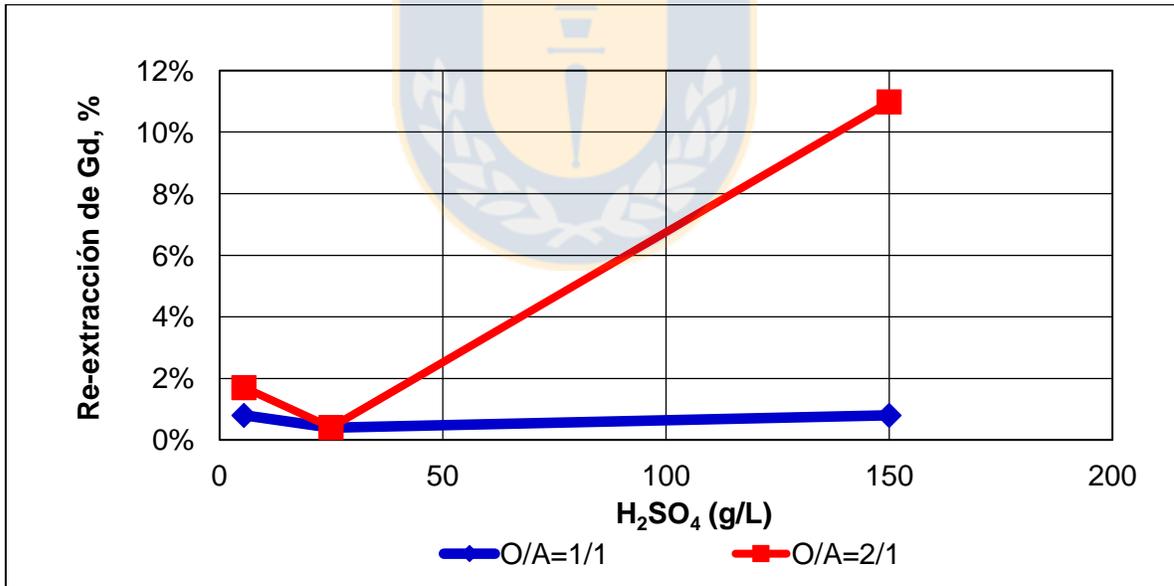


Figura 93. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

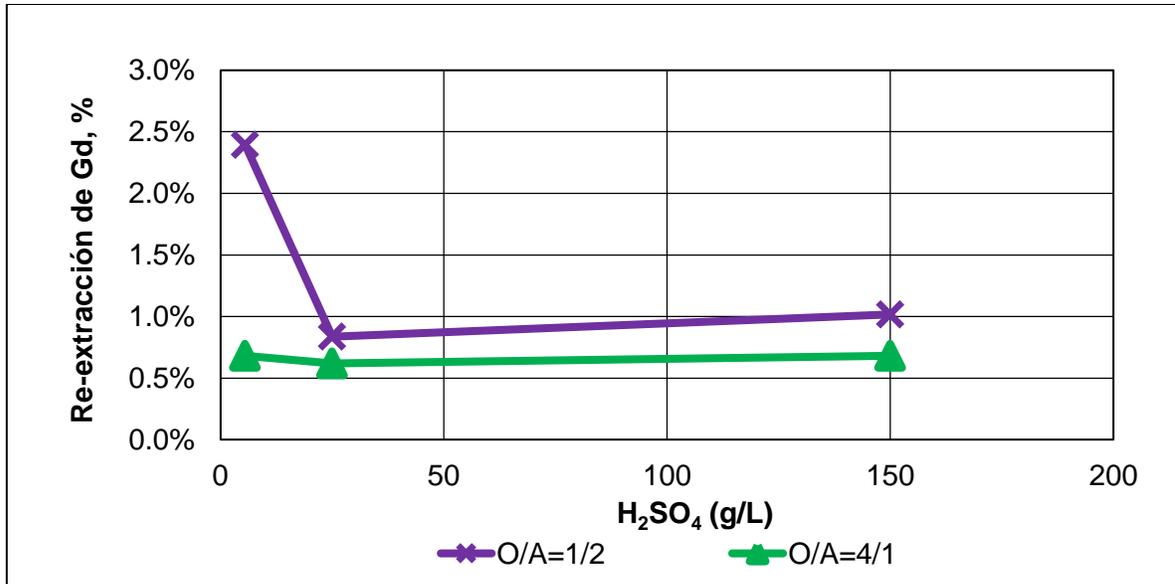


Figura 94. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

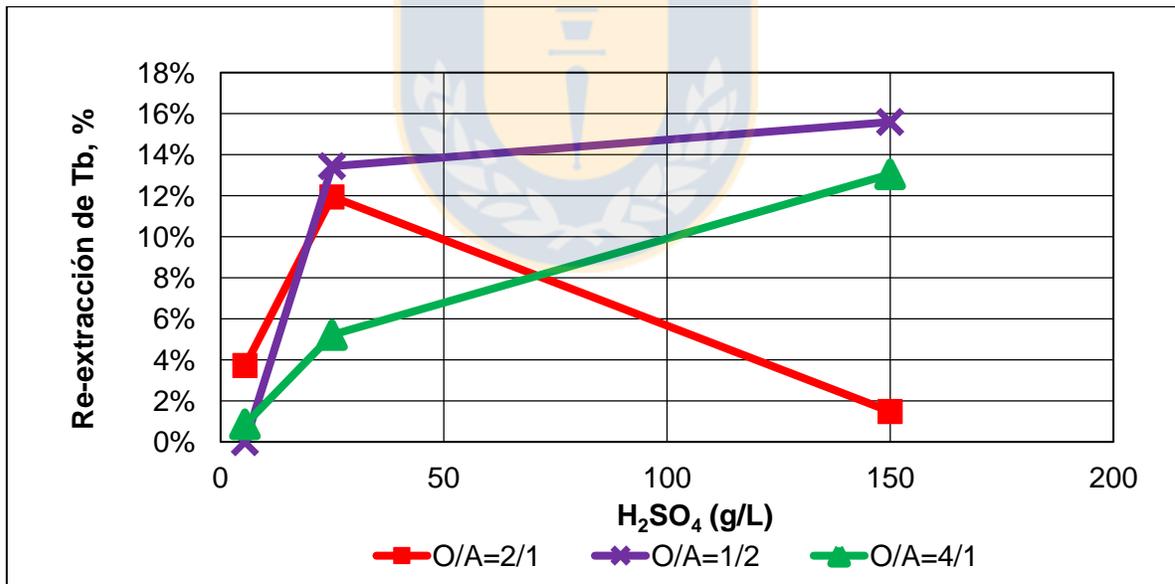


Figura 95. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

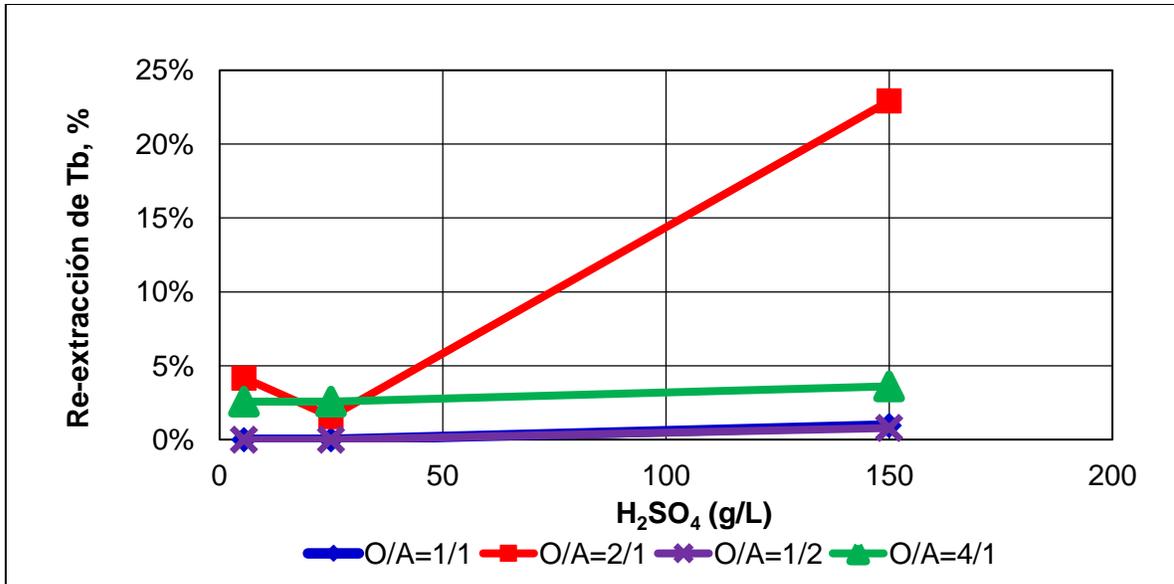


Figura 96. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

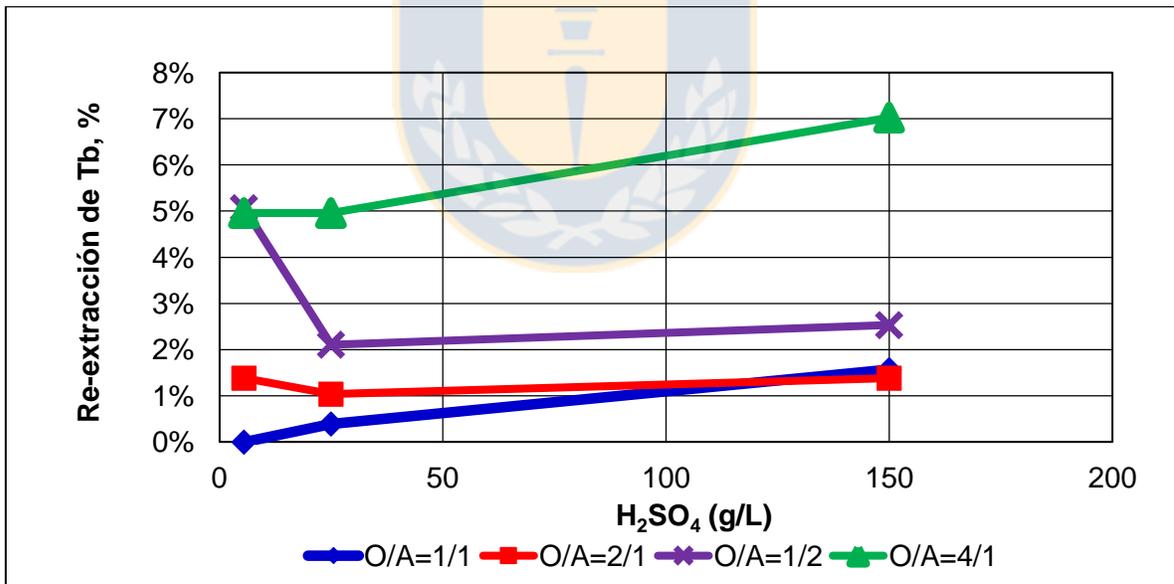


Figura 97. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

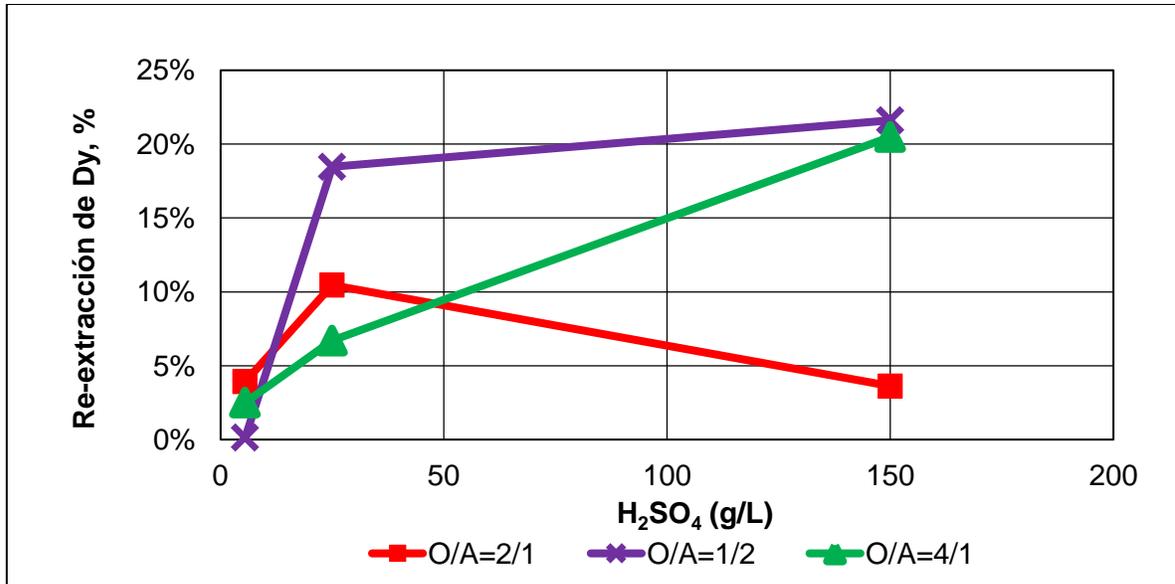


Figura 98. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

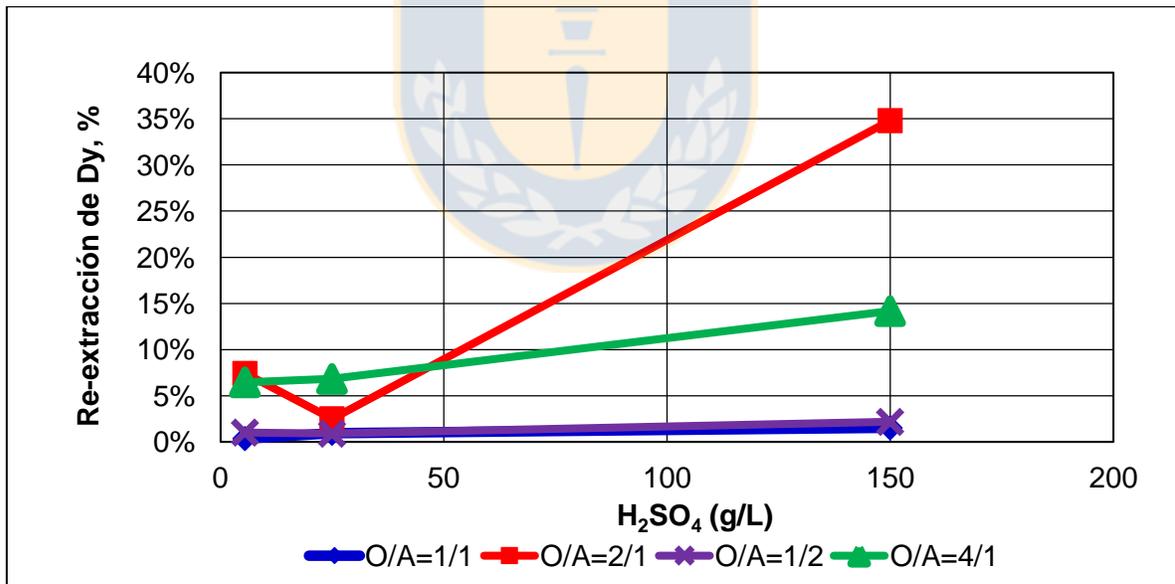


Figura 99. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

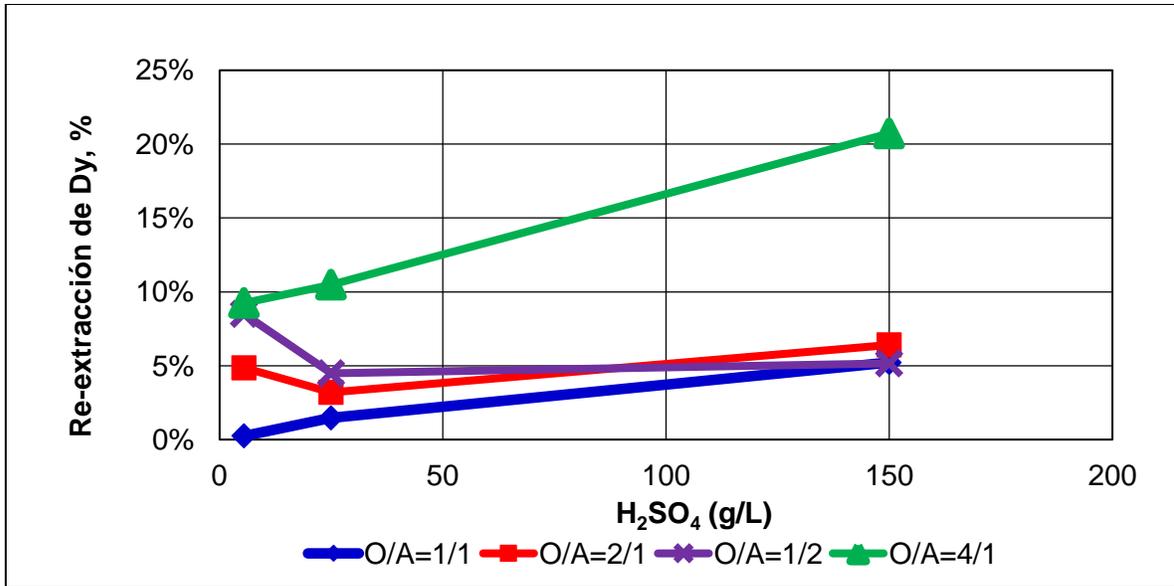


Figura 100. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

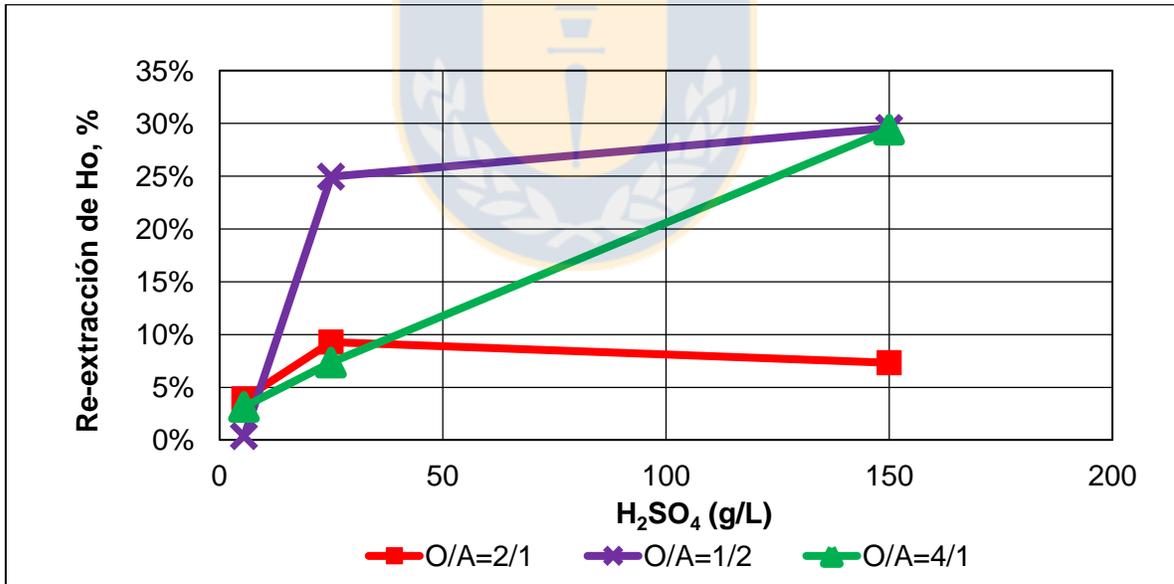


Figura 101. Porcentaje de holmio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

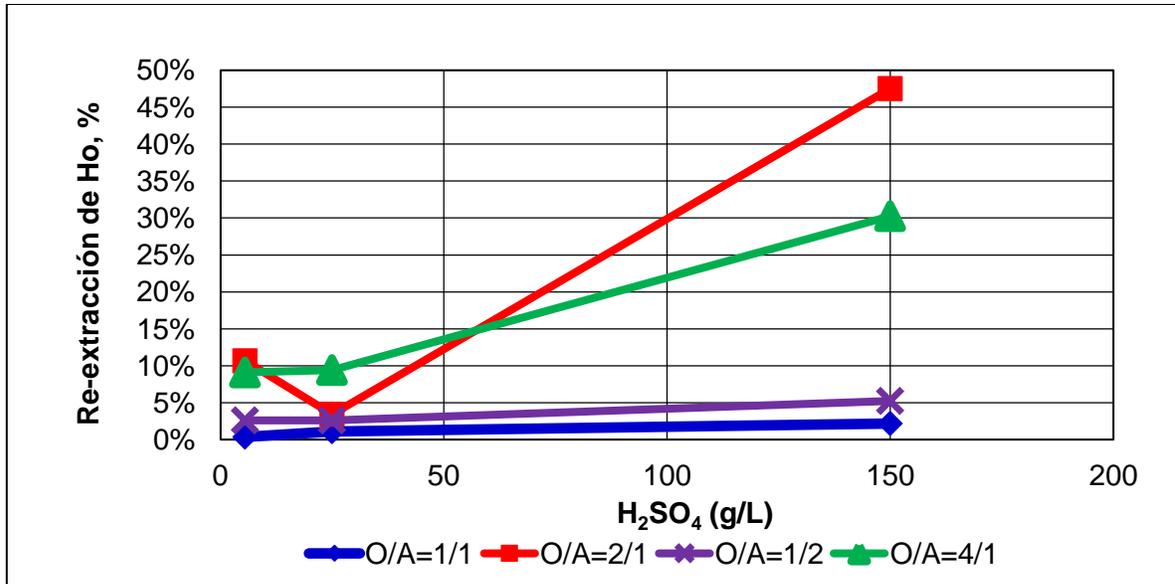


Figura 102. Porcentaje de holmio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

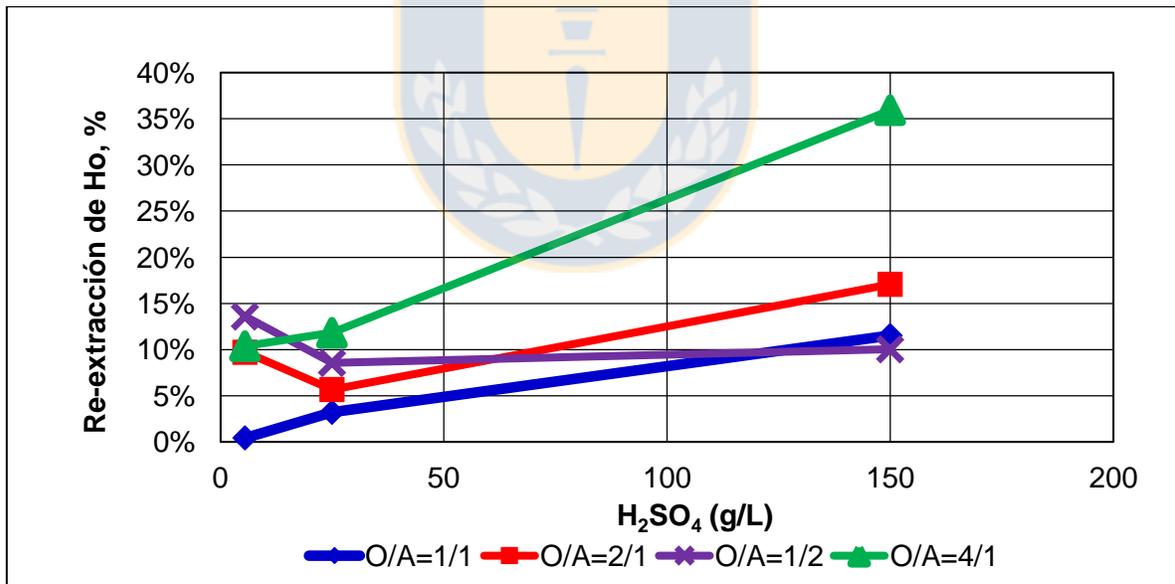


Figura 103. Porcentaje de holmio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

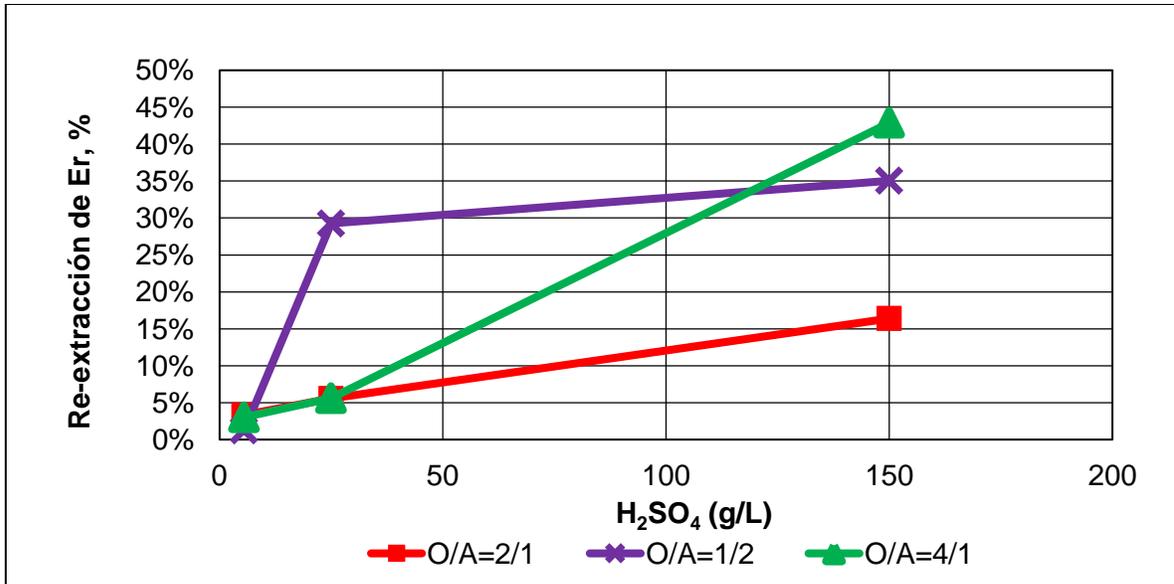


Figura 104. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

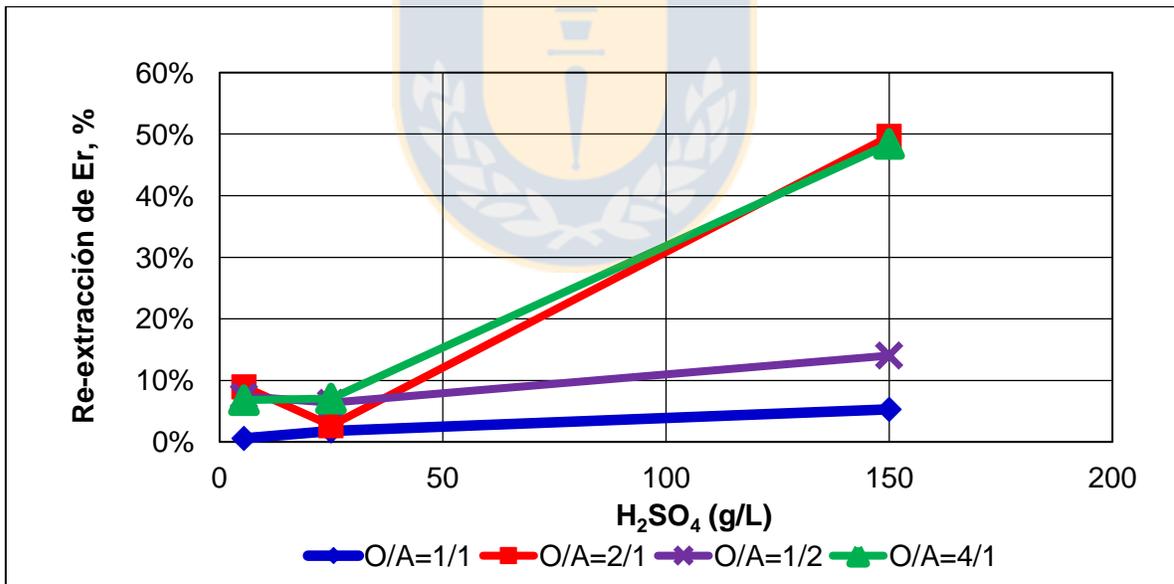


Figura 105. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

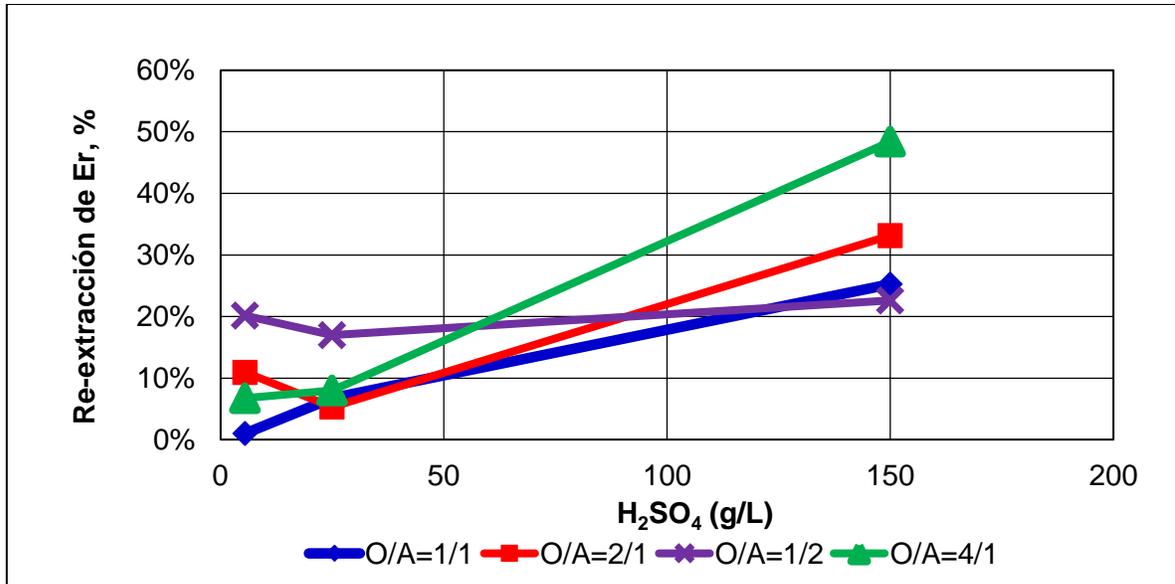


Figura 106. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

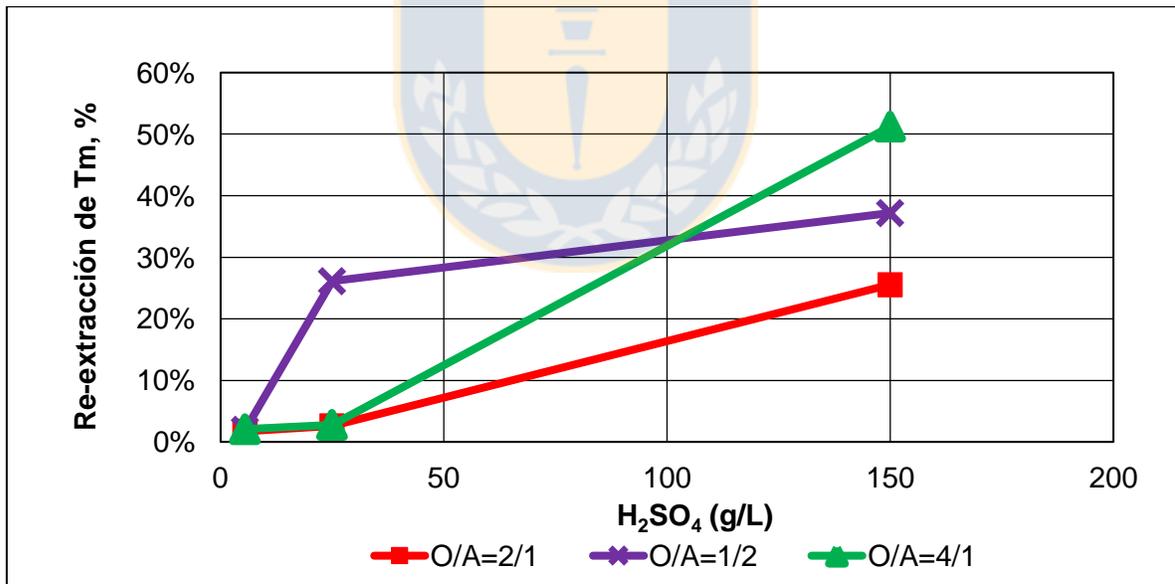


Figura 107. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

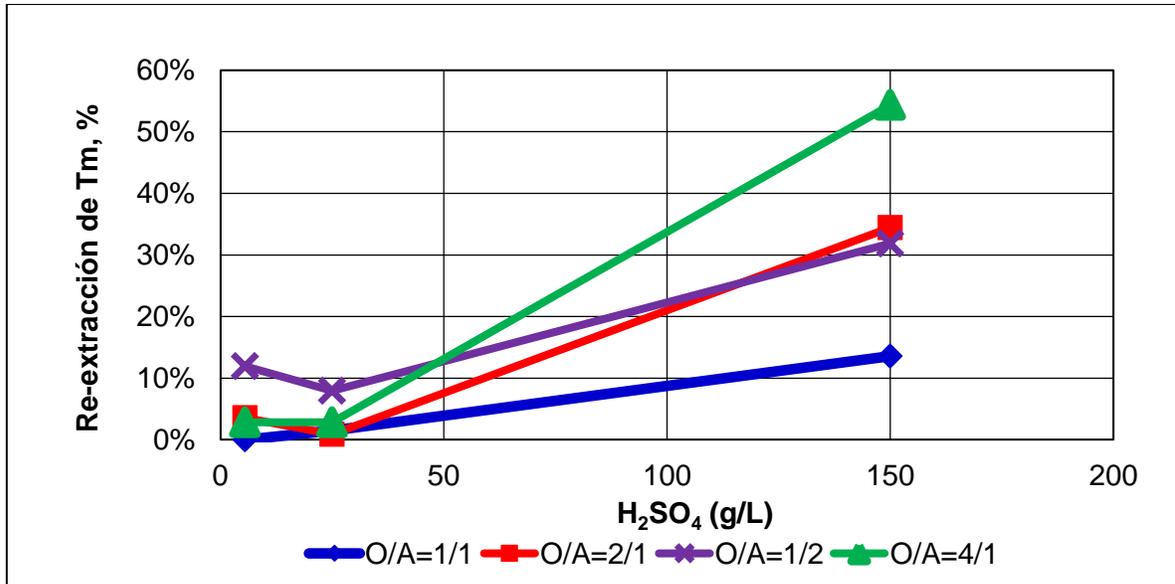


Figura 108. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

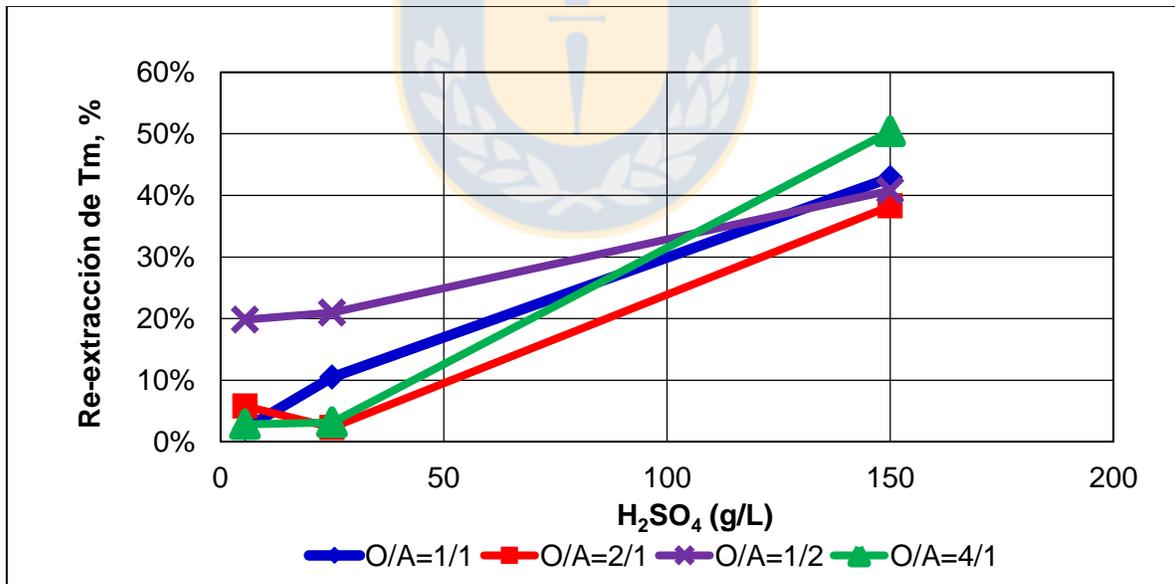


Figura 109. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

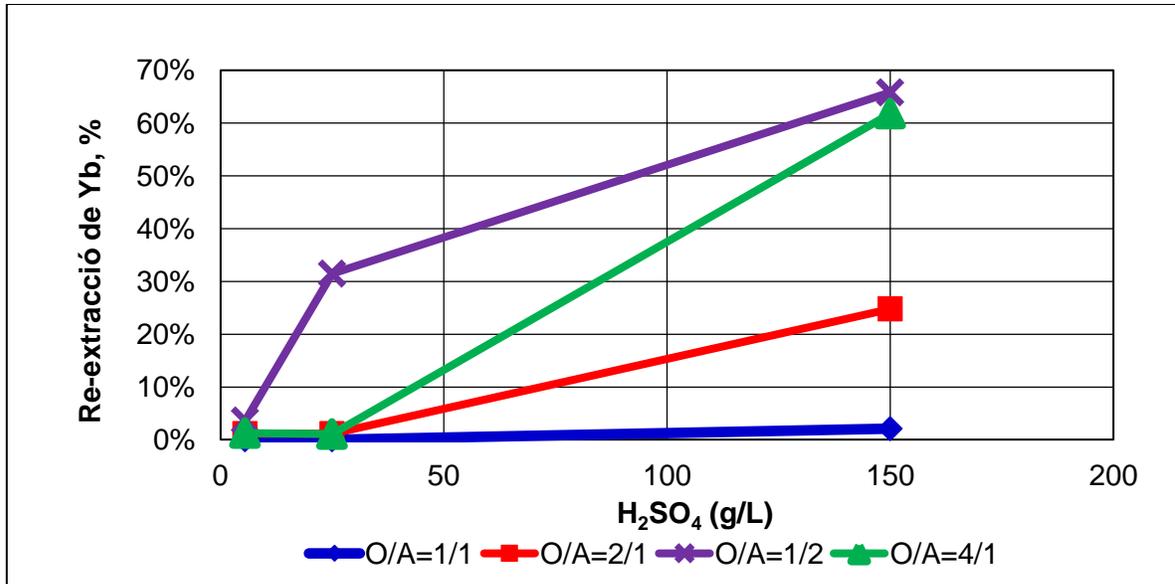


Figura 110. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

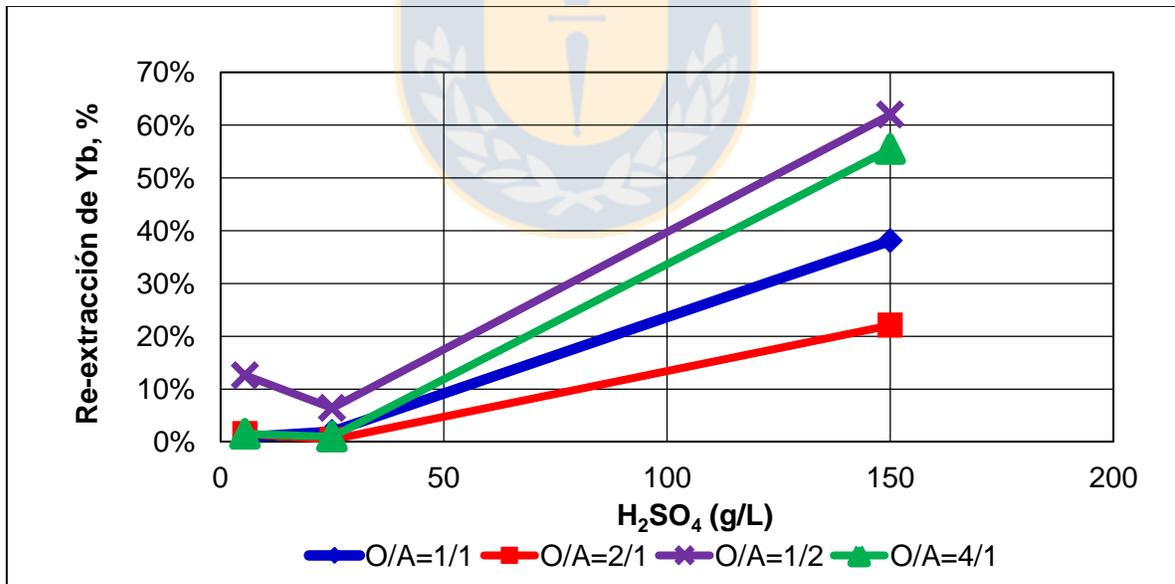


Figura 111. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

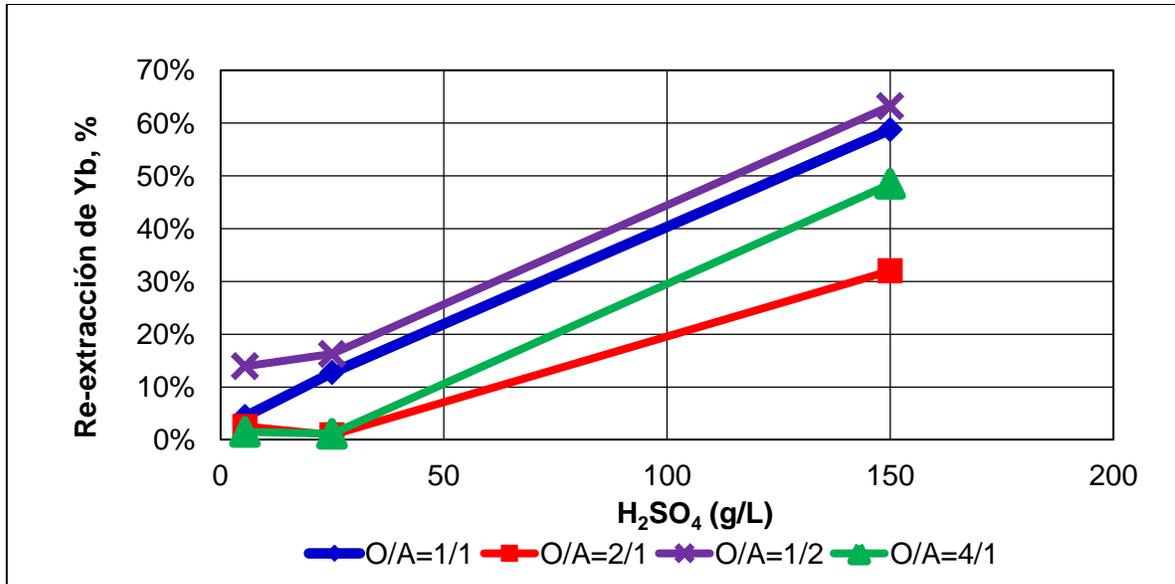


Figura 112. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

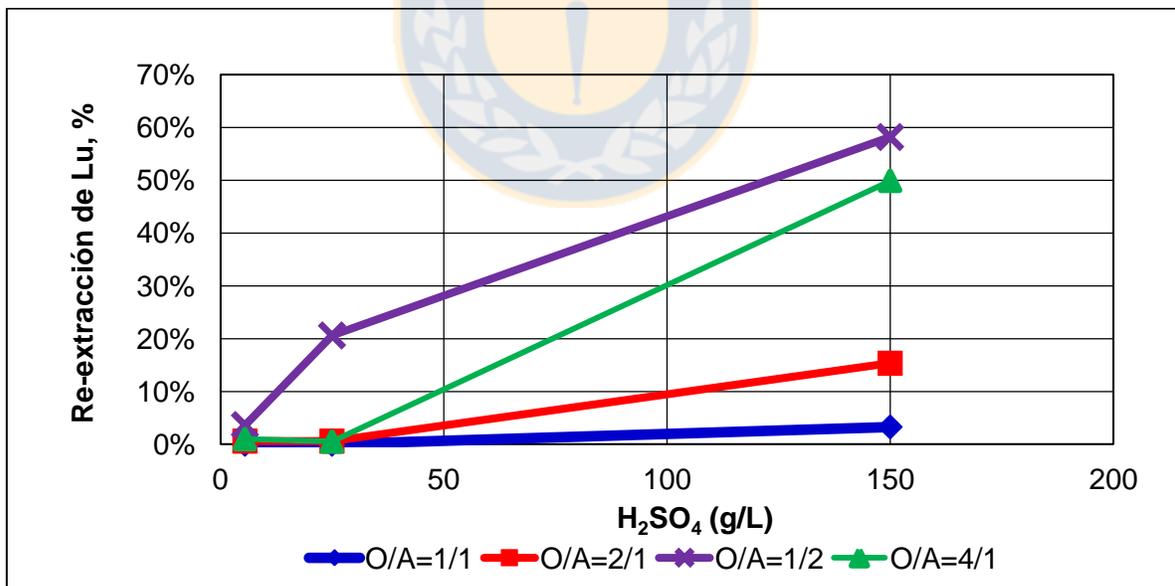


Figura 113. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 0,5.

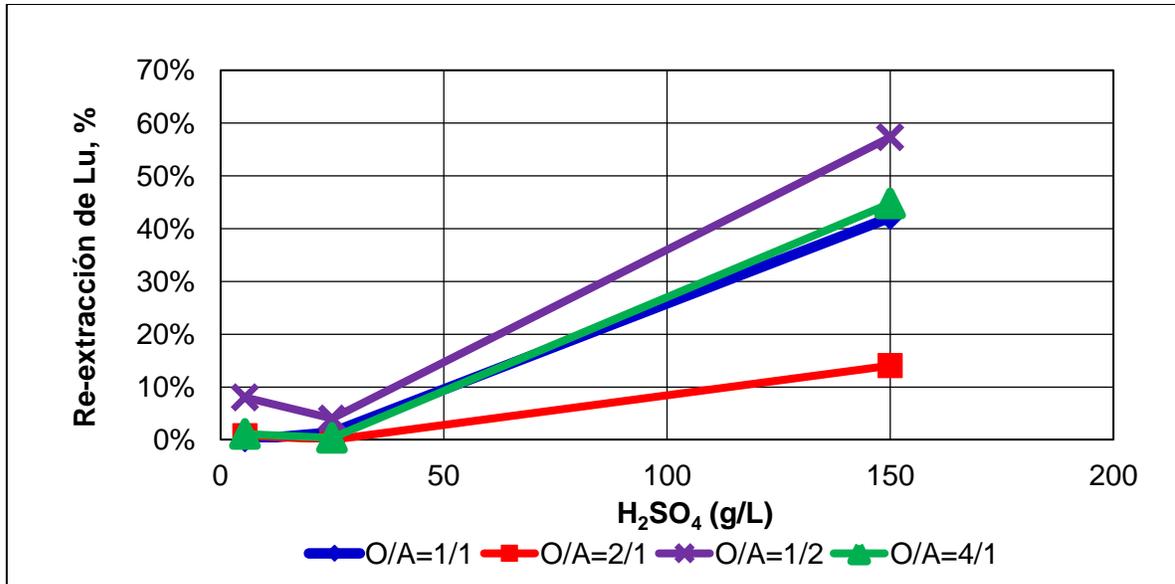


Figura 114. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,0.

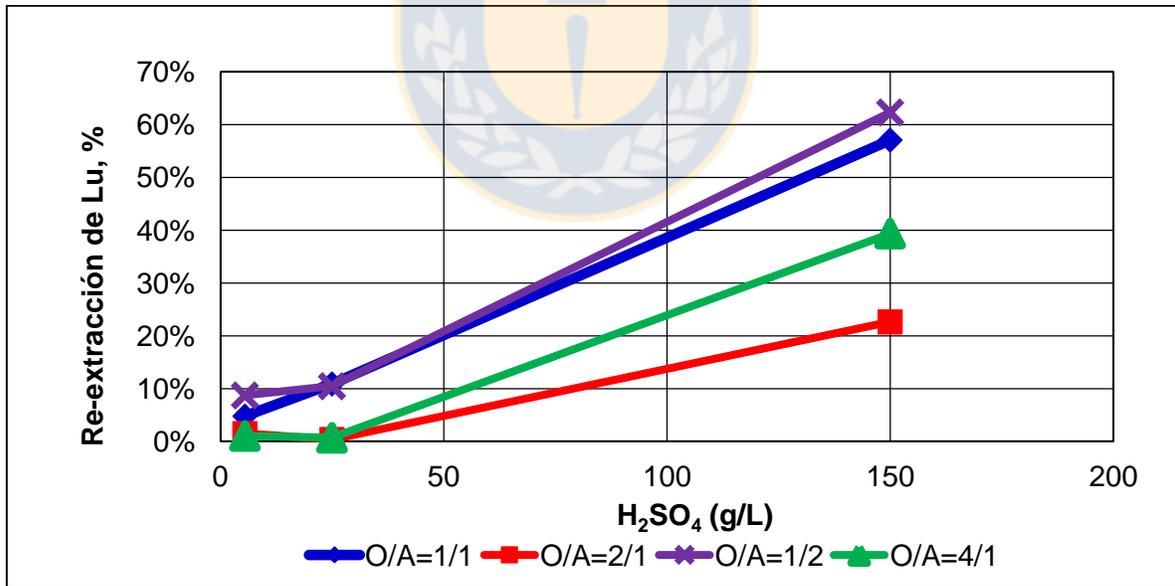


Figura 115. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C1I a pH 1,5.

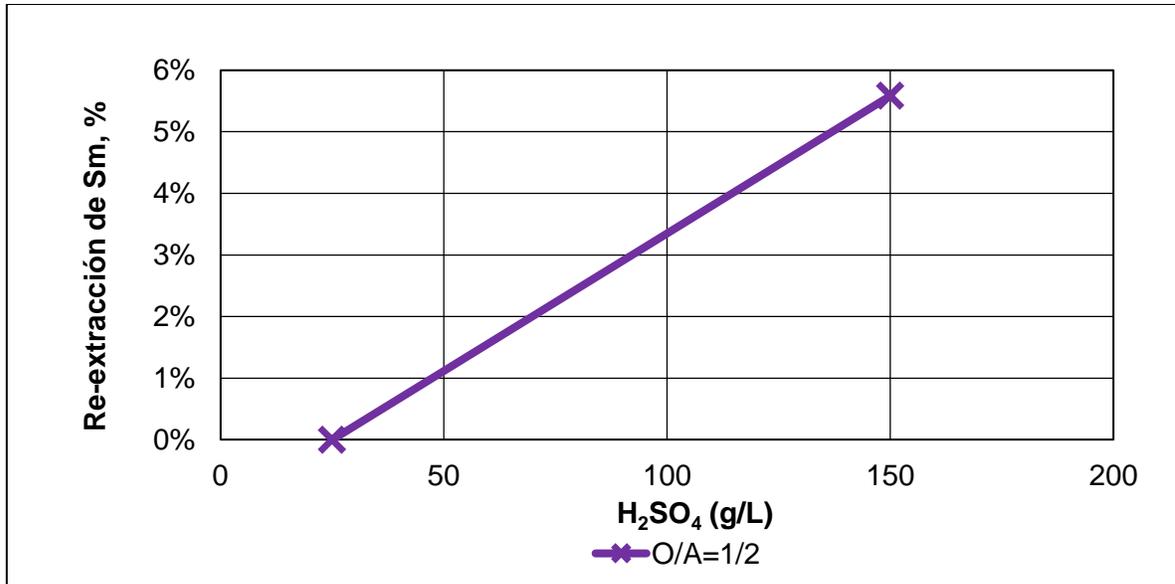


Figura 116. Porcentaje de samario descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

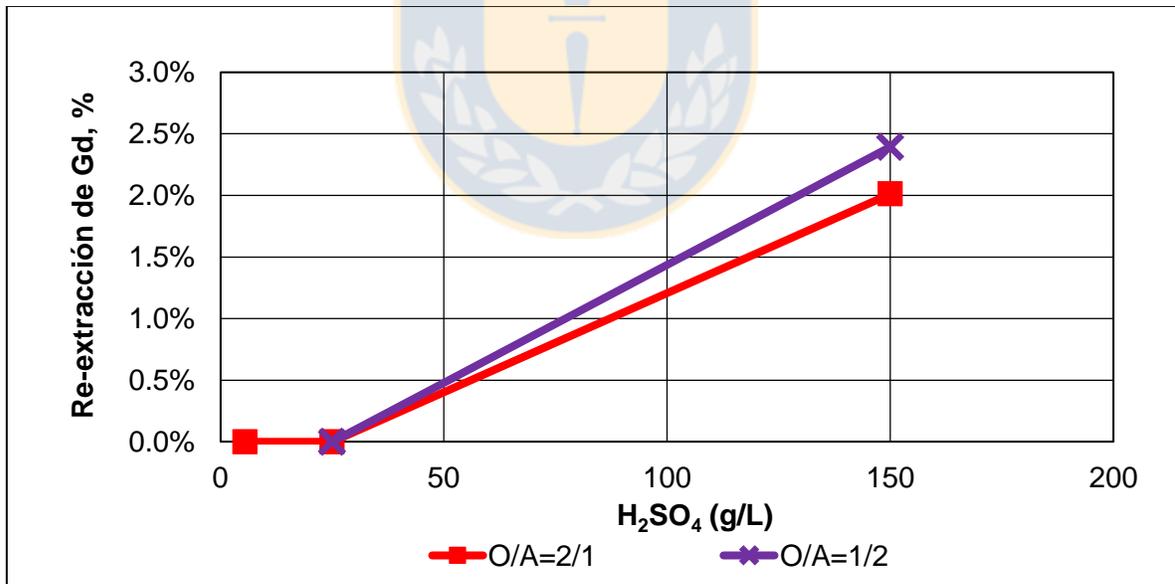


Figura 117. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

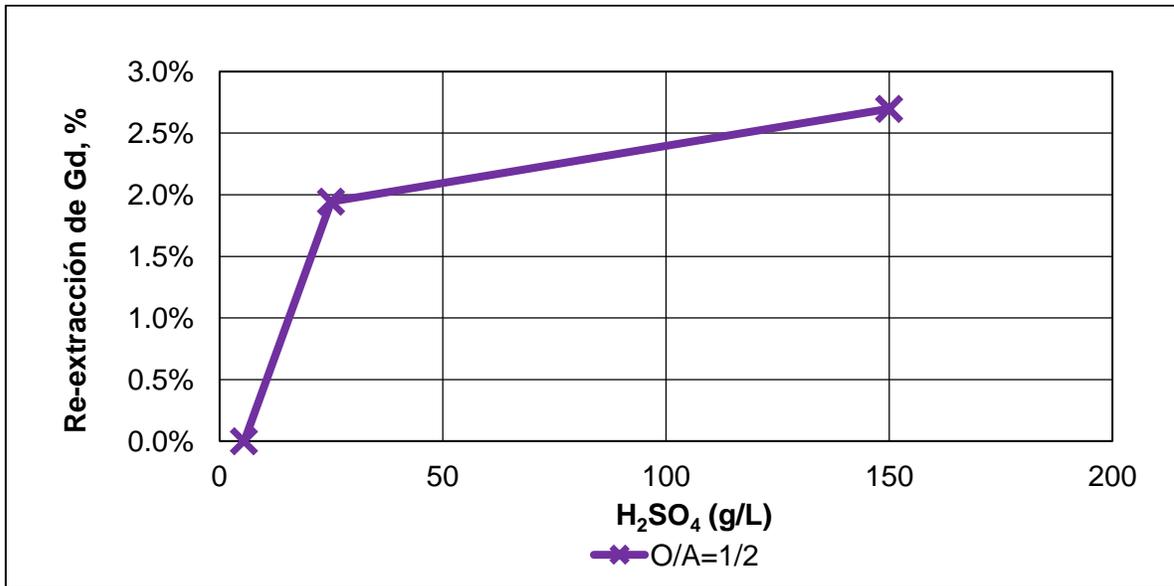


Figura 118. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

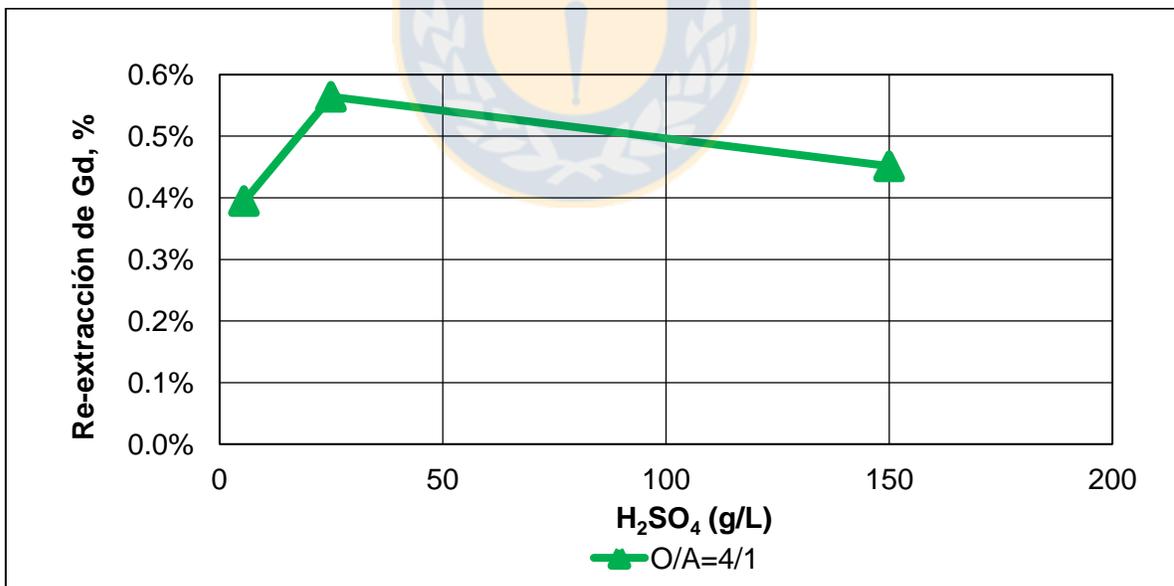


Figura 119. Porcentaje de gadolinio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.

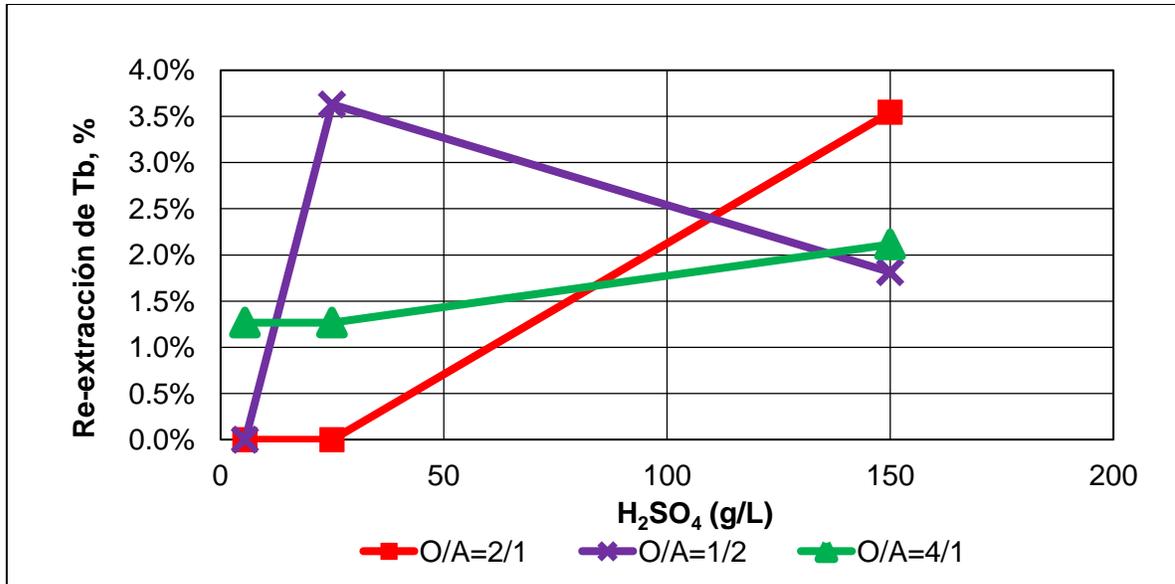


Figura 120. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

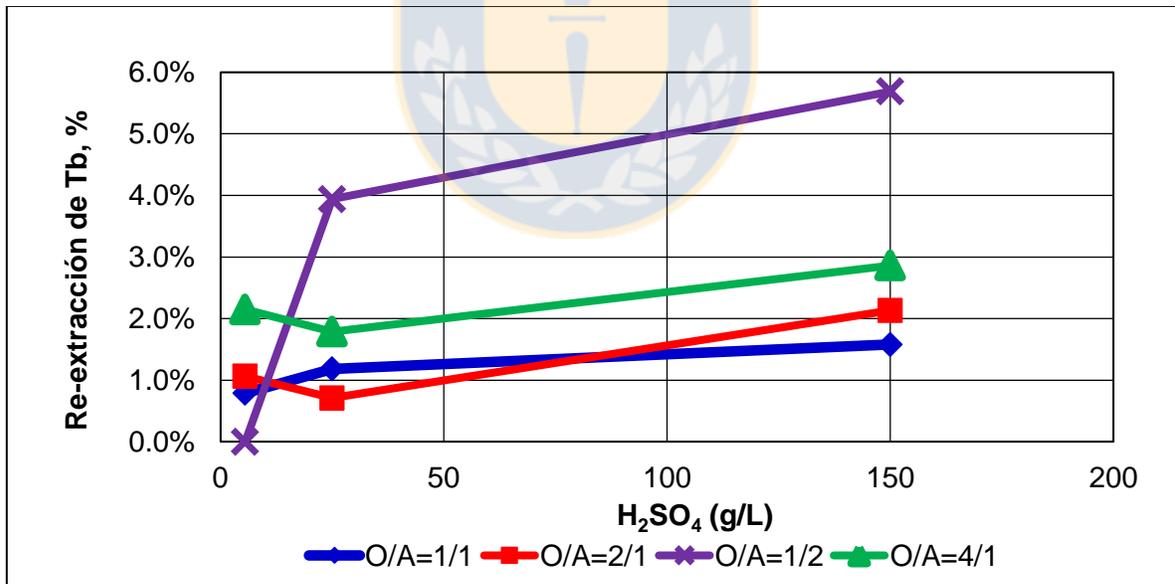


Figura 121. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

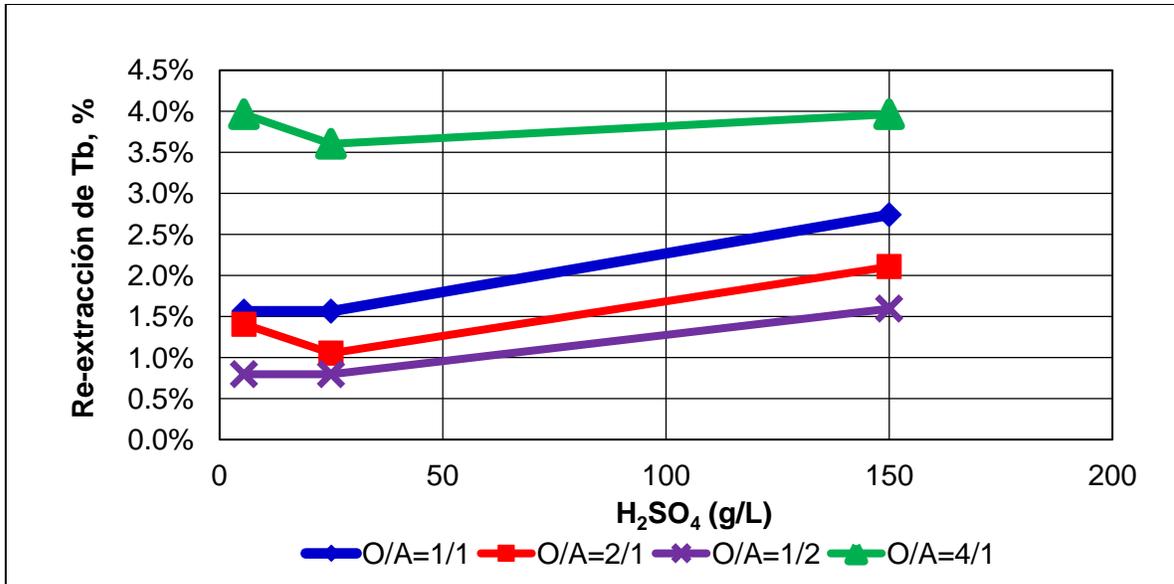


Figura 122. Porcentaje de terbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.

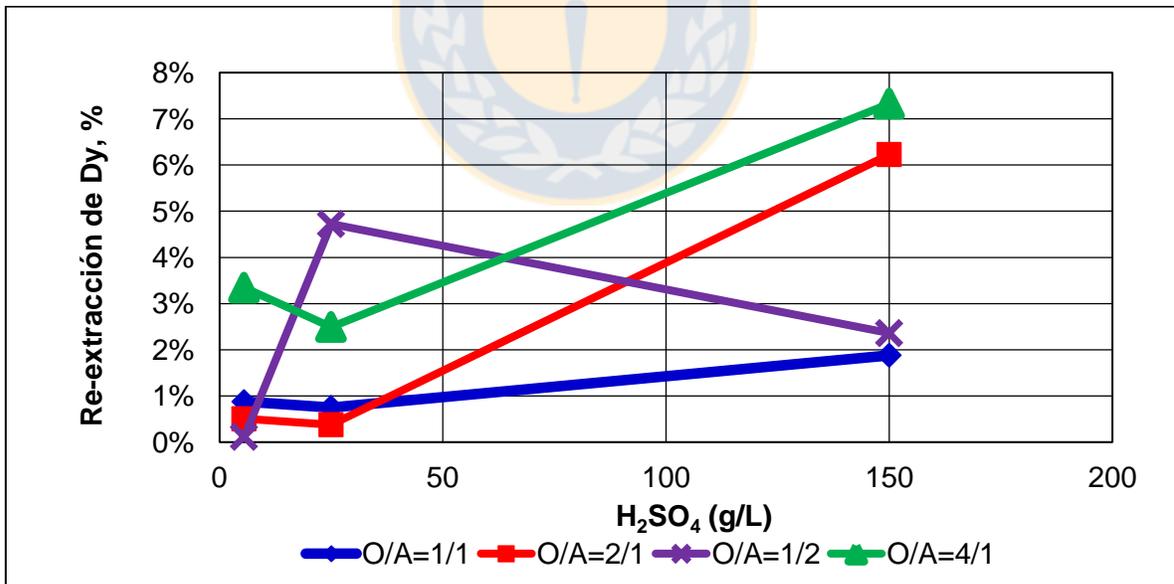


Figura 123. Porcentaje de disprosio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

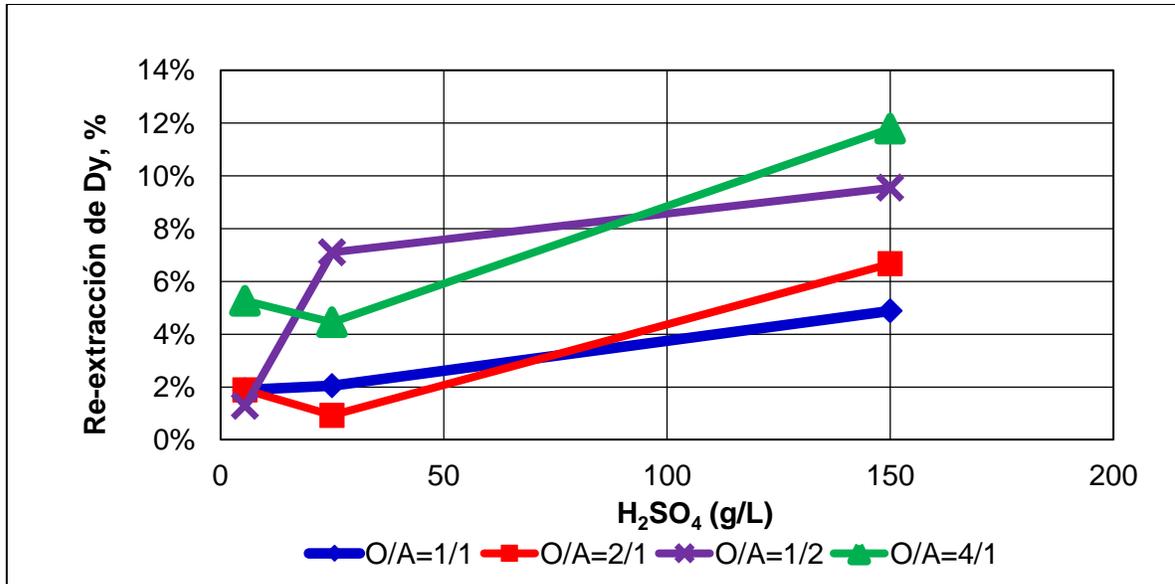


Figura 124. Porcentaje de dispropilo descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

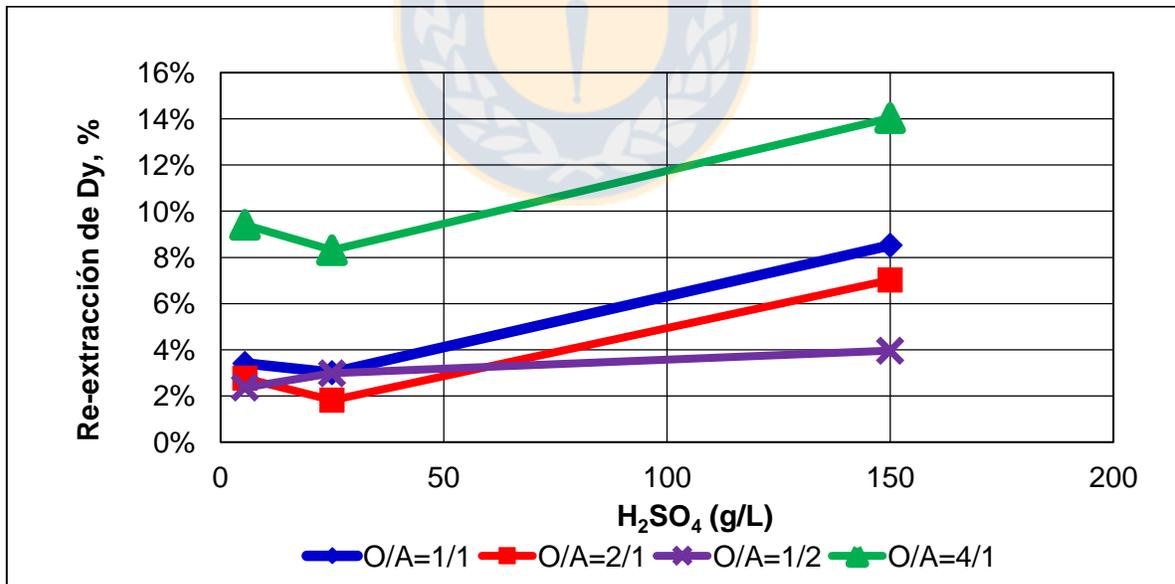


Figura 125. Porcentaje de dispropilo descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.

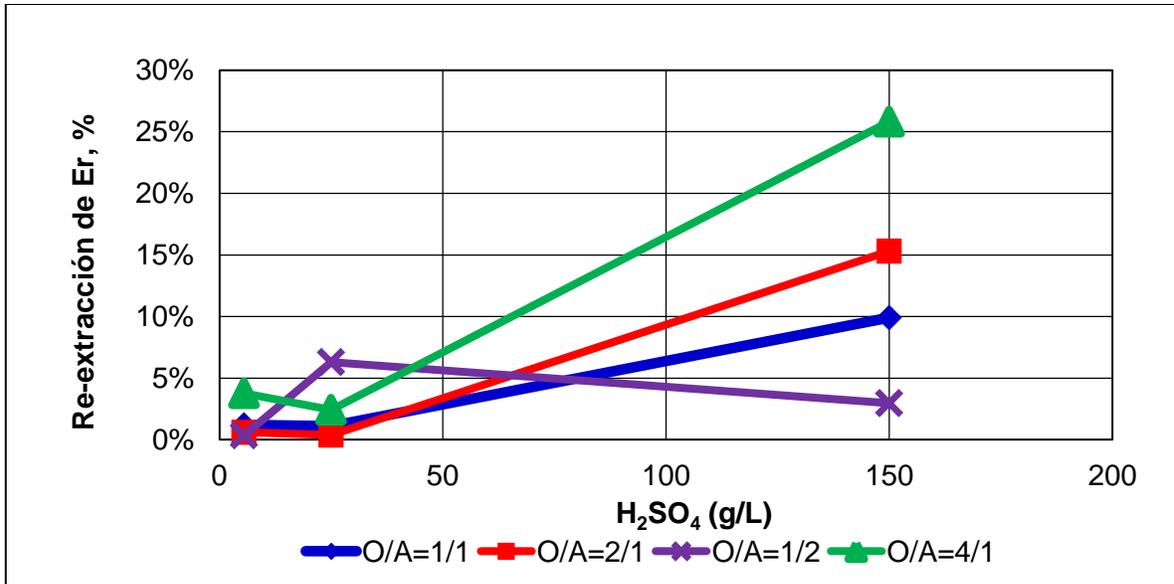


Figura 126. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

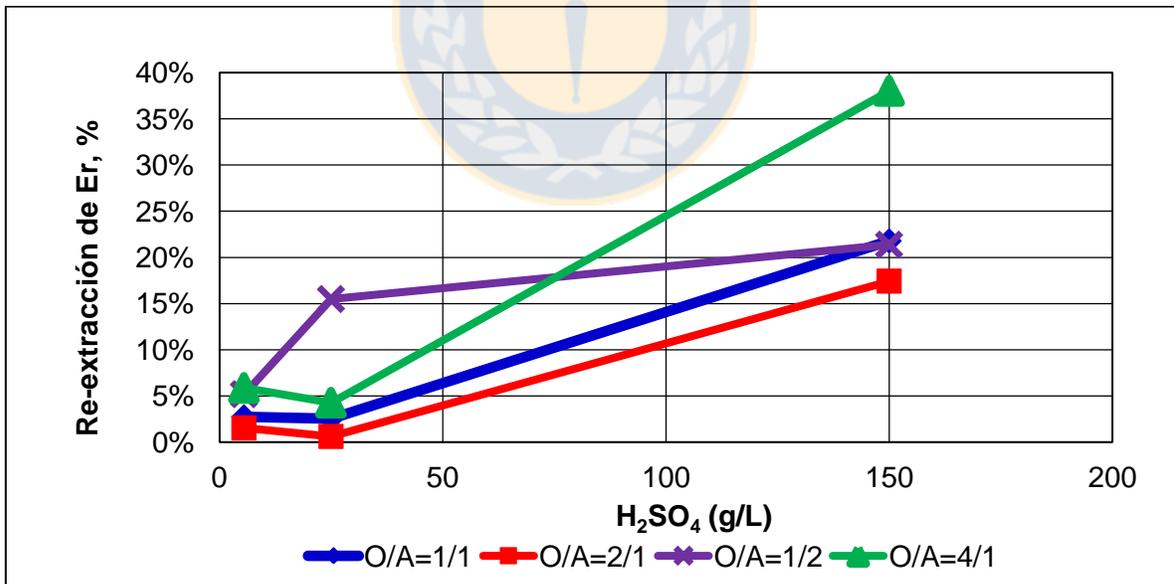


Figura 127. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

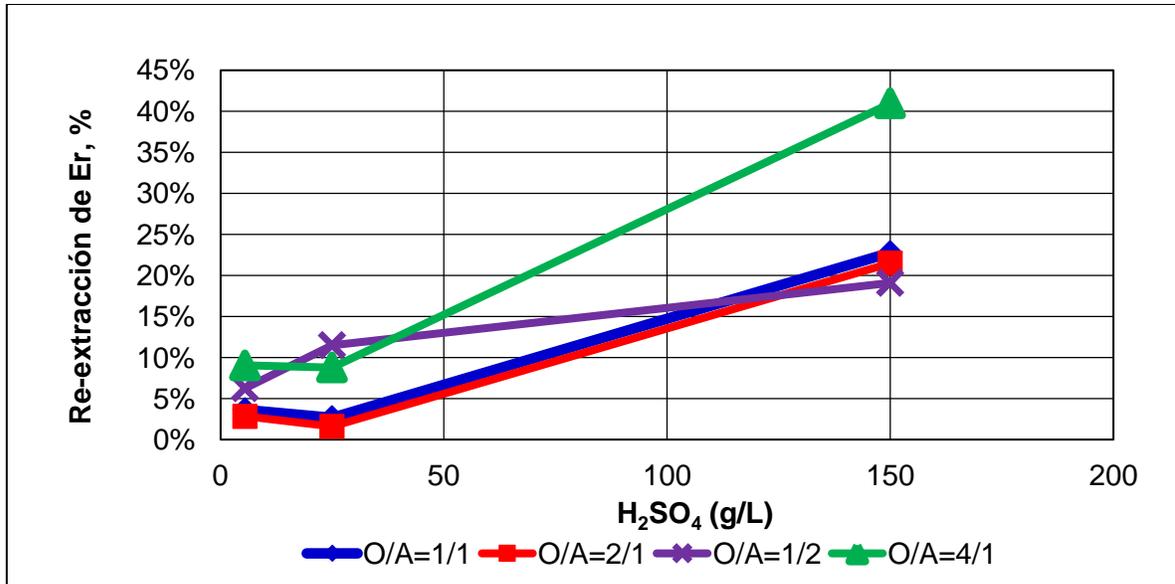


Figura 128. Porcentaje de erbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.

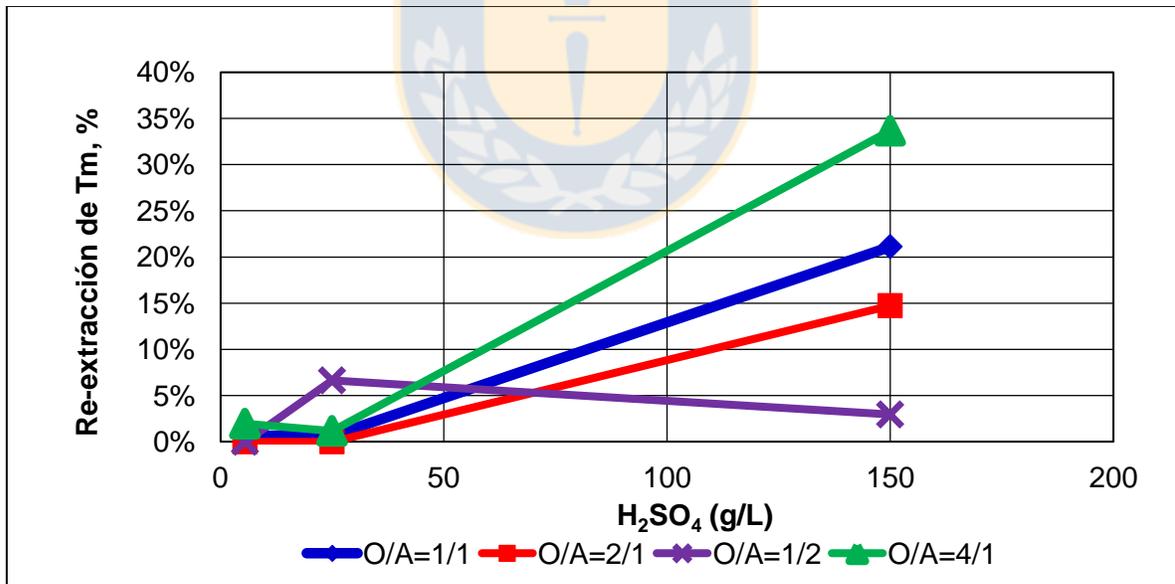


Figura 129. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

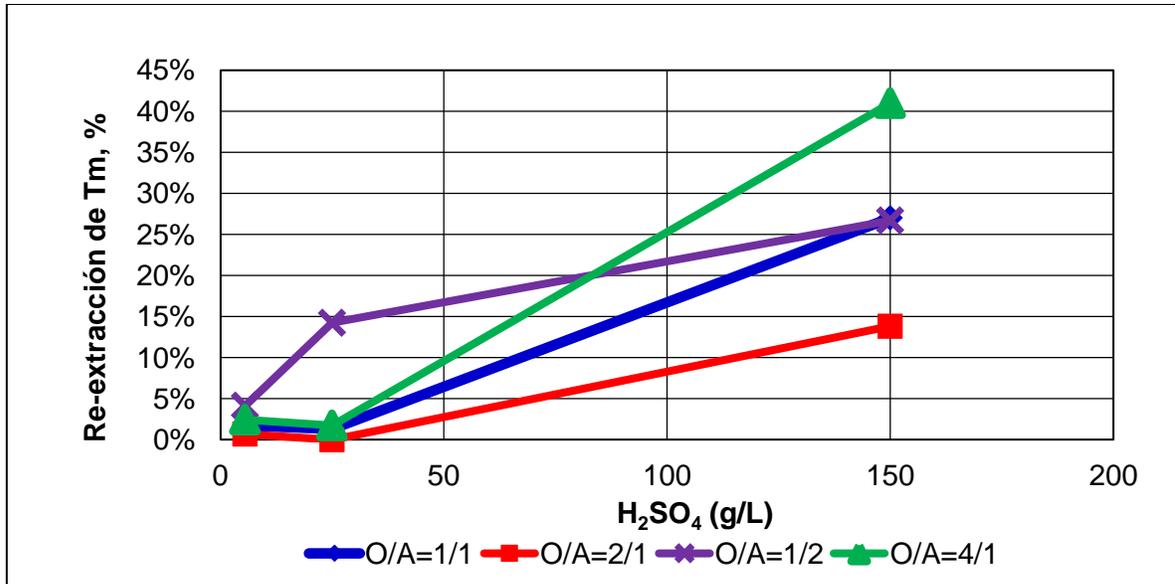


Figura 130. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

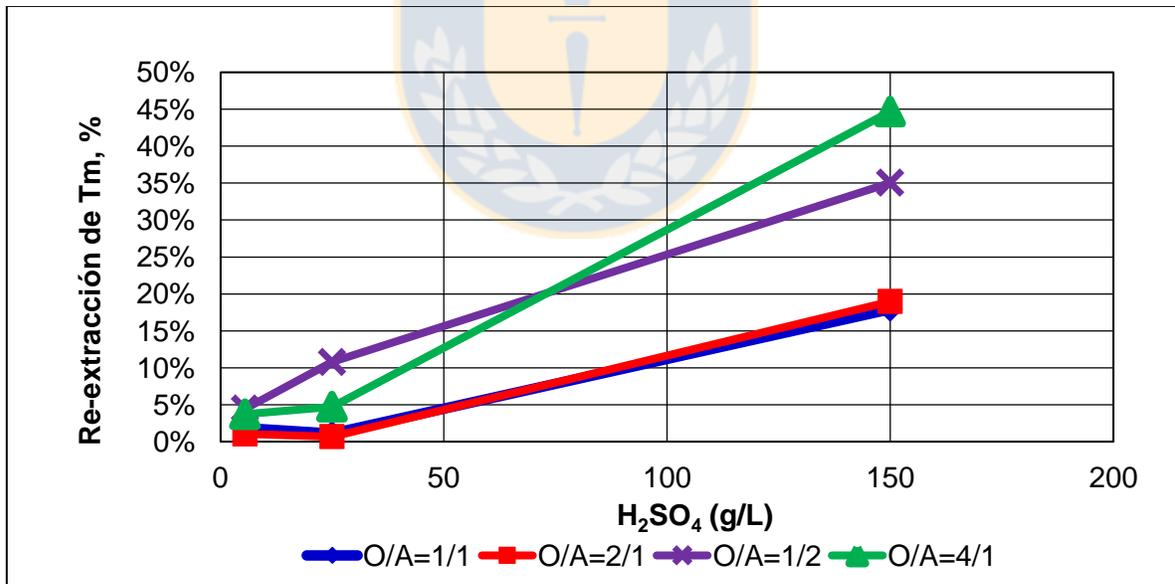


Figura 131. Porcentaje de tulio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.

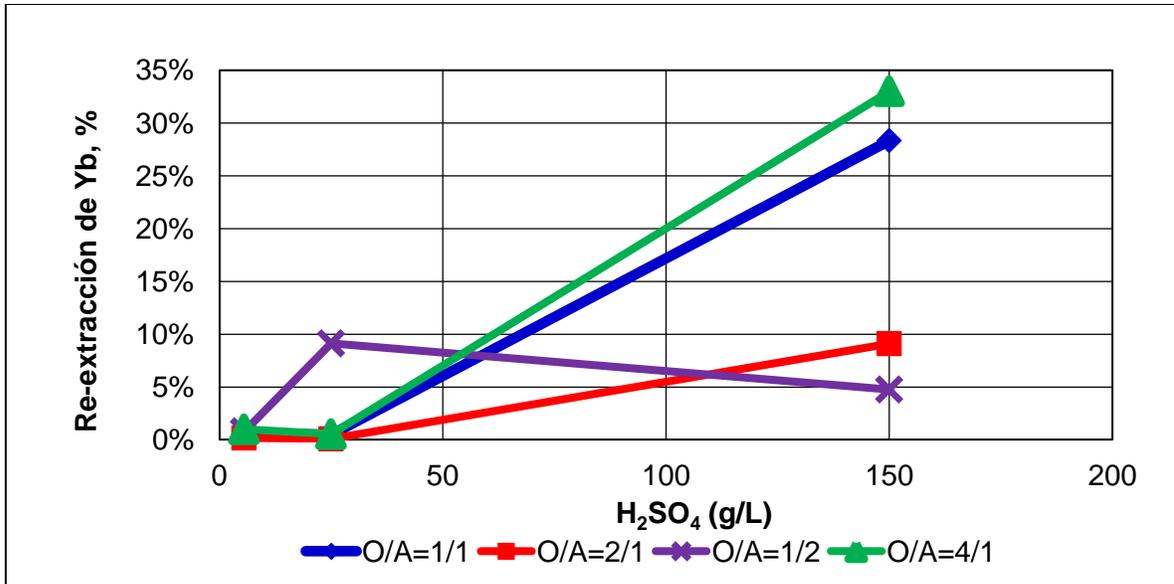


Figura 132. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

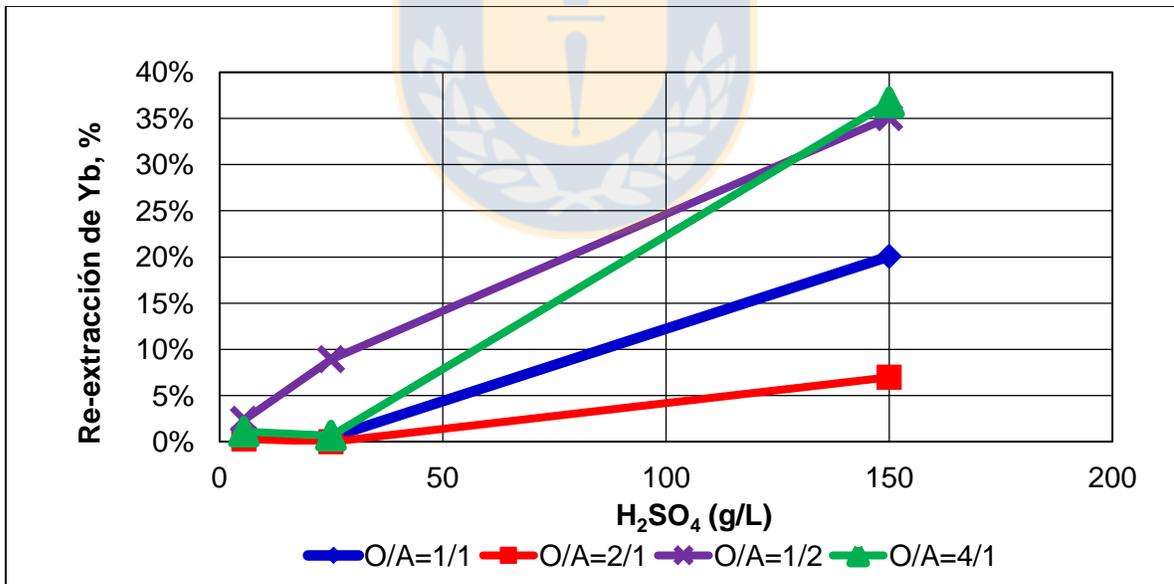


Figura 133. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

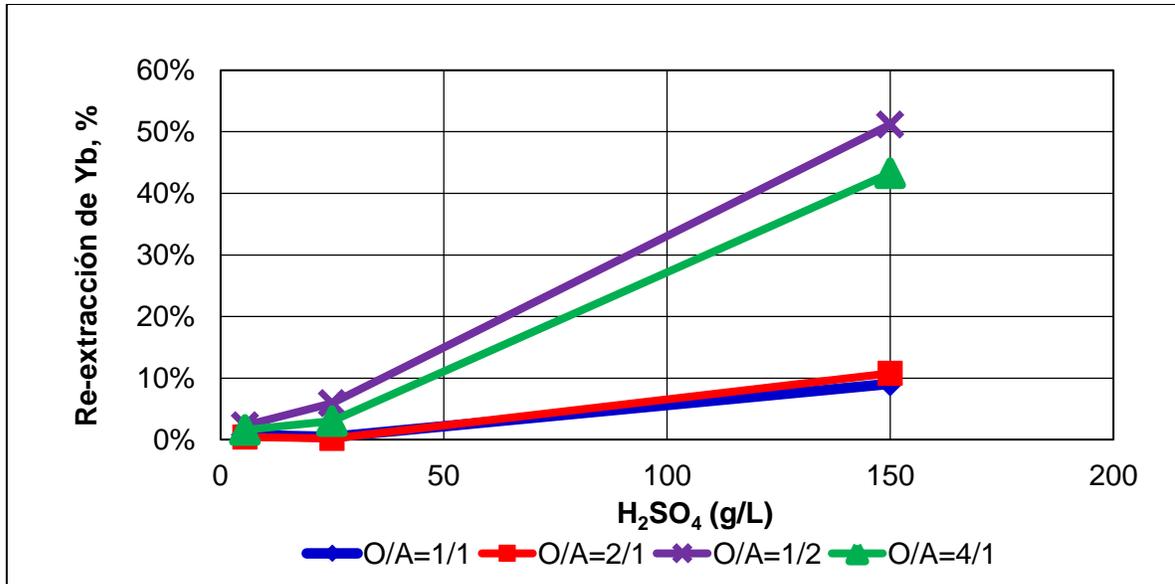


Figura 134. Porcentaje de iterbio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.

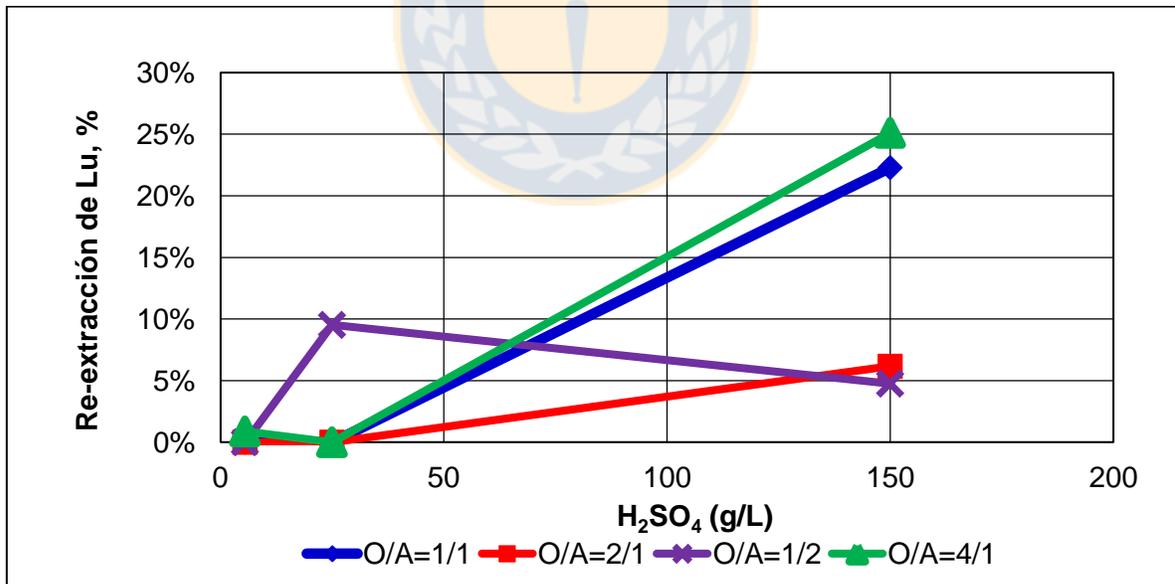


Figura 135. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 0,5.

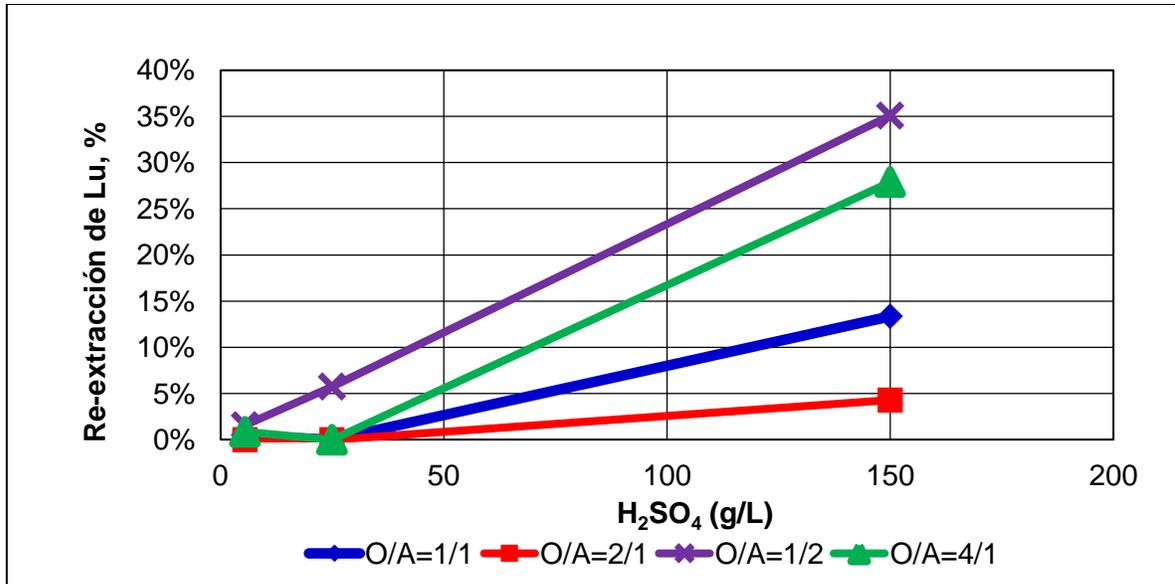


Figura 136. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,0.

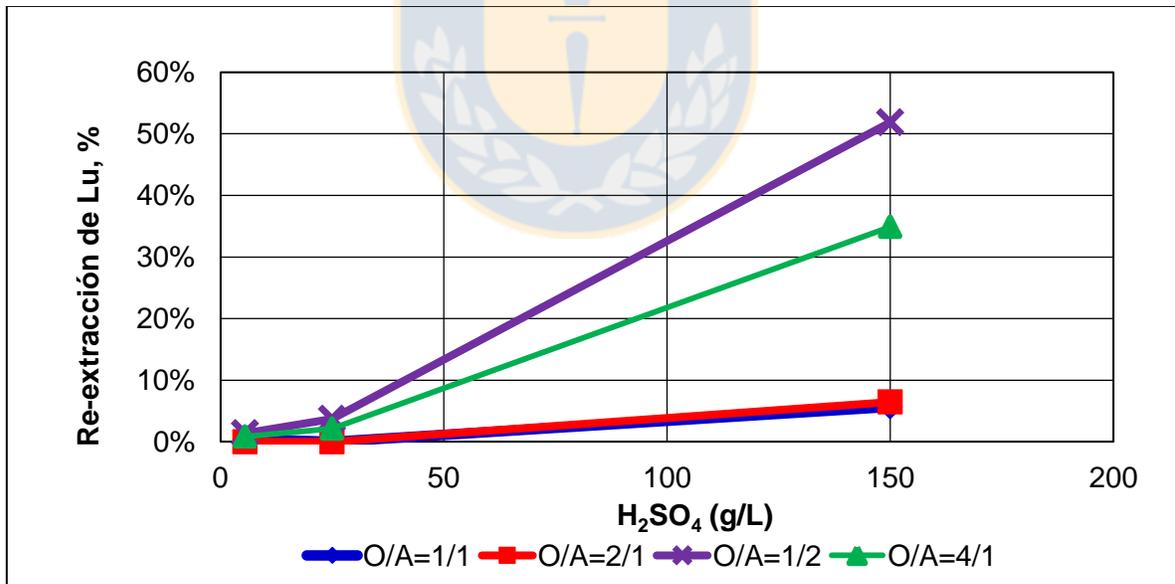


Figura 137. Porcentaje de lutecio descargado en la etapa de re-extracción en función de la concentración de  $H_2SO_4$  a diferentes razones orgánico- acuoso desde orgánico cargado con PLS de C2P a pH 1,5.