

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS
“ANÁLISIS DEL ION CITRATO COMO ELUYENTE EN
LA SEPARACIÓN DE Lu^{+3} E Yb^{+3} POR
CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO”

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

CYNTHIA CÁCERES RIVERO

ASESOR:

Dr. JOSÉ LUIS SOLÍS VELIZ

CO ASESORA:

Mg. PATRICIA SOCORRO BEDREGAL SALAS

LIMA-PERÚ

2022

Agradecimiento

A Patricia Socorro Bedregal Salas, por invitarme a realizar esta tesis y por brindarme los reactivos, equipos y los ambientes de laboratorio en donde pude realizar las pruebas.

A Eleazar Aliaga por brindarme el reactivo óxido de lutecio, con el que hice las pruebas experimentales.

A Leopoldo Suescún por enseñarme a determinar los parámetros de red de la celda con DICVOL.

Índice general




1. Estado del arte	16
1.1. Justificación Científica y Técnica	25
1.2. Justificación Social	26
1.3. Planteamiento del Problema	28
1.3.1. Identificación del Problema	28
1.3.2. Valoración del Problema	28
1.3.3. Formulación del Problema	28
1.3.4. Definición del Problema	29
1.3.5. Delimitación del Problema	29
1.4. Identificación de Aporte Científico del Proyecto	29
1.5. Hipótesis	31
1.5.1. Hipótesis general	31
1.5.2. Hipótesis específicas	31
1.5.3. Hipótesis nula	31
1.6. Objetivos Generales y Específicos	31
1.6.1. Objetivo General	31
1.6.2. Objetivos Específicos	32

1.7. Marco Teórico	32
1.7.1. Elementos lantánidos	32
1.7.2. Contracción lantánida	34
1.7.3. Formación de complejos de los elementos lantánidos	37
1.7.4. Interacciones ion-ligando	39
1.7.5. Separación de elementos lantánidos por intercambio iónico	44
1.7.6. Cromatografía de intercambio iónico	45
1.7.7. Técnicas de análisis para la identificación de elementos lantánidos	50
1.7.8. Metodología	52
1.7.9. Caracterización mediante Difracción de Rayos X de polvos	56
1.8. Lista de Materiales y Equipos	59
1.9. Plan de Actividades	62
2. Parte Experimental	63
2.1. Parámetros Cinéticos	63
2.1.1. Tamaño de la resina	64
2.1.2. Volumen del lecho	64
2.1.3. Flujo de la columna	65
2.2. Parámetros termodinámicos	65
2.2.1. Influencia del pH en la separación de Lu e Yb	65
2.2.2. Influencia de la concentración del eluyente en la separación de Yb ³⁺ y Lu ³⁺	87
2.2.3. Influencia de la forma de la resina en la separación de Lu e Yb	89
2.2.4. Elución de Lu e Yb usando EDTA como agente acomplejante	91



2.2.5. Elución de Lu e Yb usando buffer ácido tartárico/tartrato como agente complejante	92
2.3. Conclusiones	94
2.4. Glosario	97
Referencias	99
A. Cálculo de la sensibilidad del equipo de Fluorescencia de Rayos X	110
B. Curva de Calibración para Lu e Yb	112
C. Espectros FRX	114

Índice de figuras

1. Perfil de elución con altura de lecho de resina de 20 cm. Eluyente α -HIBA ($0,025 \text{ mol l}^{-1}$), pH 3,8 ajustado usando NH_4OH , flujo $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, ácido nítrico 1 eq l^{-1} , Adaptado de “Elution profiles of lanthanides with α -hydroxyisobutyric acid by ion exchange chromatography using fine resin” (p.3813) R.Trikha, B.K. Sharma, K.N. Sabharwal, K. Prabhu, *Journal of Separation Science*, 38(21). Copyright ©2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. Todos los derechos reservados. 19
2. Fraccionamiento de mezcla de tierras raras pesadas consistente en 0,1 mg de cada uno de los siguientes: Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Tb_2O_3 [Tm,Er,Y y Dy] son impurezas. pH 3,20 con Dowex 50 malla 270/325. Columna de dimensiones: 75 cm (H) y $0,26 \text{ cm}^2$ (A) , flujo $1 \text{ ml /c}^2\text{m m}^{\text{in}}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, Adaptado con permiso de “The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites: The separation of the yttrium group rare earths” (p.2808) por B.H Ketelle y G.E Boyd, *Journal of American Chemical Society*, 69(11),Copyright ©1947 American Chemical Society. Todos los derechos reservados. 20
3. Modos propuestos de coordinación a) Especies diméricas b) Especies monoméricas. Reproducido de “Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems” (p.41) por M.Zabiszak, M.Nowak, K.Taras-Golinska, M.T.Kaczmarek, Z.Hnatejko, R.Jastrzab (2018), *Journal of Inorganic Biochemistry*, 182. Copyright ©2018 Elsevier Inc. Todos los derechos reservados. 22

4. Número de artículos científicos relacionados con las tierras raras en el Chemical Abstracts de la Sociedad Americana de Química, Adaptado de *Journal of Rare Earths*, 28(6), G. Adachi, N. Imanaka y S. Tamura, "Research trends in rare earths: A preliminary analysis" (p.845), Copyright ©2010 con permiso de The Chinese Society of Rare Earths Publicado por Elsevier B.V. Todos los derechos reservados. 26
5. Estructuras químicas de ácidos carboxílicos con un grupo hidroxil (-OH) en el carbono α .  30
6. Adaptado de "Tabla Periódica de los Elementos", por M. Videira (2012), <https://es.overleaf.com/articles/periodic-table-of-the-elements/hgtcghttpcbssc>,  4.0 33
7. Cuadrado de la función de onda radial para los niveles de energía $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ de Hartree-Fock calculados para el Gd. La imagen insertada muestra el nivel $4f$ dentro de los otros niveles. Reproducido de "Localized surface plasmon resonances of noble metal nanoparticles and their interaction with rare earth ions", de V. Rivera, F. Fabio y E. Marega (2012), *Plasmonic Principles and applications*, disponible en <https://www.intechopen.com/books/plasmonics-principles-and-applications/localized-surface-plasmon-resonances-noble-metal-nanoparticle-interaction-with-rare-earth-ions>.  3.0 35
8. Radios atómicos de los elementos Lantánidos. Adaptado de *The chemistry of the Lanthanides*, por T. Moeller (1973), "The Lanthanides" (p.6). Copyright ©1973 Pergamon Press, Publicado por Elsevier Ltd. Todos los derechos reservados. 36
9. Radios iónicos de los iones lantánidos. Adaptado de *The chemistry of the Lanthanides*, por T. Moeller (1973), "The Lanthanides" (p.6), Copyright ©1973 Pergamon Press, Publicado por Elsevier Ltd. Todos los derechos reservados. 36
10. Aquación con número de coordinación 8 de estructura antiprisma cuadrado (Las esferas rojas son moléculas de agua) Reproducido de "Coordination Chemistry in Rare Earths containing ionic liquids" (p.396) por D. Prodius y A. Mudring (2016), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, chapter 294*. Copyright ©2016 Elsevier B.V. Todos los derechos reservados. 38

11.	Geometrías de coordinación para los elementos lantánidos. Reproducido de “Homo and Heterometallic coordination polymers from the f-elements” (p.16) de C.Cahill, D.deLil y M.Frisch (2007), <i>CrystEngComm</i> 9(1) (Cahill, de Lill, y Frisch, 2007). Copyright ©2007 con permiso de The Royal Society of Chemistry. Todos los derechos reservados.	38
12.	Disociación del ácido cítrico. ☹	39
13.	Especies del ion ligando del ácido cítrico a distintos pH. Reproducido con permiso de “Curium (III) citrate speciation in biological systems: a europium (III) assisted spectroscopic and quantum chemical study” (p.13970), por A.Heller, A. Barkleit, H. Foerstendorf, S.Tsushima, K.Heim, G. Bernhard. (2012) <i>Dalton Transactions</i> ,41. Copyright ©2012 Royal Society of Chemistry. Todos los derechos reservados.	41
14.	Orbitales p paralelos en el ion carboxilato que forma una estructura resonante, formando una estructura plana con los orbitales p traslapándose y compartiendo la carga negativa entre los dos átomos de oxígeno. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.	42
15.	Influencia del pH en la fase móvil sobre la retención de elementos lantánidos. El flujo fue de 0,75 ml/mín y la concentración de HIBA fue de 0,080 mol ^l ⁻¹ . Adaptado de “Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column” (p.252) por (Garcia-Valls y cols., 2001), <i>Analytica Chimica Acta</i> ,439. Copyright ©2001 Elsevier Science B.V. Todos los derechos reservados.	43
16.	Influencia de la concentración de HIBA en la fase móvil sobre el tiempo de retención de diferentes lantánidos. El flujo fue de 0,75 ml/mín y el pH de 5,00. Adaptado de “Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column” (p.252) por (Garcia-Valls y cols., 2001), <i>Analytica Chimica Acta</i> ,439. Copyright ©2001 Elsevier Science B.V. Todos los derechos reservados.	44
17.	Cálculo de la resolución. ☹	47
18.	Estructura de la resina Dowex Poli estireno divinil benceno. Reproducido de “Inverse gas chromatographic characterization of Porapak Q as an extractant of pollutants from aqueous media” (p.374) por N. Moustafa y D.El-Desouki (2009) <i>Chemical Papers</i> 63(3). ©(i)☹(E)3.0	48

19.	Generación de Rayos X en el electrón Adaptado de “Draw Bohr atomic model with electron shells in T _E X?” por G. Medina (2012), (https://tex.stackexchange.com/questions/73410/draw-bohr-atomic-model-with-electron-shells-in-tex)©Stack Exchange. ©  3.0	51
20.	Espectro FRX de muestras de tierras raras a 100 µg g ⁻¹ con tubo de W y filtro secundario de Mo que muestra traslape entre las líneas. Reproducido de “Use of X-Ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements” (p.10) por R. Schramm (2016), <i>Physical Sciences Reviews</i> . 20160061. Disponible en https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061 . Copyright ©2016 The Walter de Gruyter Berlin/Boston. ©  4.0	52
21.	Espectros por fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva con fuente de Am-241 de muestra ambiental obtenidos luego de separación de matriz con DOWEX50W-X8. (a)Líneas L con energías comprendidas entre los 4.5-9 keV; y (b)Líneas K con energías comprendidas entre los 32-47 keV. Reproducido de “Determination of Lanthanides by source excited energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolydine dithiocarbamate (APDC)” (p.281) por V. Orescanin, L. Mikelic, V. Roje, S. Lulic (2006), <i>Analytica Chimica Acta</i> 570(2). Copyright ©2006 Elsevier B.V. Todos los derechos reservados.	53
22.	Pesado de Lu ₂ O ₃ y Yb ₂ O ₃ para disolución con ácido	53
23.	Disolución de los óxidos en solución ácida a ebullición. Se debe reducir lo más posible para que la etapa de alimentación a la columna no tome mucho tiempo.	54
24.	Elución y toma de muestra. El papel de filtro se ha representado doblado, pero debe estar estirado.	55
25.	Secado de muestra en la estufa y lectura en detector de Si(Li) para obtención de espectros.	55
26.	Integración y deconvolución de áreas con AXIL	57
27.	Valores de área de cada pico integrados para el elemento Lu	57
28.	Valores de área de cada pico integrados para el elemento Lu	58
29.	Obtención de cristales mediante evaporación lenta	58

30.	Difracción de Rayos X para determinar parámetros de red de una estructura cristalina. En la presente tesis solo deseamos encontrar tres patrones de difracción distintos	59
31.	Valor de pH de las soluciones de buffer de ácido cítrico/citrato de sodio, dependiendo de la concentración de citrato de sodio	66
32.	Variación del pH de la elución a distintos buffer	67
33.	Separaciones de Lu ³⁺ e Yb ³⁺ obtenidas a distintos pH y concentración del eluyente constante a 5%. Cada punto representa la concentración de los iones Lu ³⁺ e Yb ³⁺ calculados de la curva de calibración del Apéndice B con las áreas de los espectros de las figuras 61, 62, 63 y 64 del Apéndice C.	69
34.	Separaciones de Lu ³⁺ e Yb ³⁺ obtenidas a distintos pH. Cada punto representa la concentración de los iones Lu ³⁺ e Yb ³⁺ calculados a de la curva de calibración del Apéndice B con las áreas de los espectros de las figuras 56, 57, 58, 59 y 60 del Apéndice C.	70
35.	Molécula de citrato de lutecio encontrada en la base de datos <i>PubChem</i> . Reproducido de Centro Nacional para la Información de Biotecnología 2021 (http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lutetium-citrate)	71
36.	Estructuras de complejos de iones lantánidos con el ion citrato encontrados en la Base de Datos Cristalográficos de Cambridge visualizados mediante el programa Mercury.	72
37.	Esquema de coordinación del ion citrato con el Praseodimio. Reproducido de “Poly[[diaqua-μ ₃ -citrato-praseodymium(III)]monohydrate]” p. m981 por Han, Deng y Ng (2011), <i>Acta Crystallographica Sect. E</i> . Disponible en https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061 . Copyright ©2011 IUCr Journals. ©	73
38.	Estructura propuesta del complejo formado en la columna de intercambio iónico a pH 3 - 4,50. El ion central puede ser Lu o Yb. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com , 2021.	73

39.	Estructura propuesta del complejo Lu-HCit. Los cationes centrales pueden ser Lu, Yb o mezcla de ambos. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.	74
40.	Estructura propuesta del complejo formado con fórmula $\text{Lu}_2(\text{HCit})_3$. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.	75
41.	Patrones de Difracción obtenidos para las muestras eluidas a distintos pH cercanos a 3. Se observa que a pH 3.00 existe una fase pura. En los otros casos, se observan dos fases. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(K\alpha)= 1.54 \text{ \AA}$	76
42.	Patrones de difracción obtenidos para las muestras eluidas con pH comprendido entre 3 - 4.79. Se observan hasta tres distintos patrones. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(K\alpha)= 1.54 \text{ \AA}$	77
43.	Patrones de difracción obtenidos para las muestras eluidas con pH cercanos a 5. Se observa casi el mismo patrón. Patrón a 4,79 colocado a modo de comparación de estructura previa. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(K\alpha)= 1.54 \text{ \AA}$	78
44.	Patrones de Difracción obtenidos para las muestras de solución de lutecio eluida con buffer ácido cítrico/citrato de sodio a distintos pH. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(K\alpha)= 1.54 \text{ \AA}$	79
45.	Patrones de difracción obtenidos para las muestras de solución de yterbio eluida con buffer ácido cítrico/citrato de sodio a distintos pH. La última estructura no es el complejo. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(K\alpha)= 1.54 \text{ \AA}$	80
46.	Patrones de Difracción de los complejos. Reflexiones seleccionadas utilizando el programa WinPLOT (a) Patrón de Difracción $(\text{HCitH}_2)_3\text{Ln}$ (b) Patrón de Difracción $(\text{HCitH})_1(\text{HCitH}_2)_4\text{Ln}_2$ (c) Patrón de Difracción $(\text{HCitH})_3\text{Ln}_2$ (d) Patrón de Difracción $(\text{HCitH})_3(\text{HCit})\text{Ln}_3$	81
47.	Patrones de Difracción con las estructuras propuestas correspondientes	82
48.	Visualización de los cristales en el estereomicroscopio AmScope. La obtención de cristales bien formados promete obtener buenos patrones de difracción en monocristal. Los estudios por esta técnica no han sido cubiertos en la presente tesis.	83

49.	Espectros FTIR de las muestras cristalinas colocados en orden creciente de pH (valores horizontales). Se observa mucha similitud entre los espectros. Los valores escritos de modo vertical indica el número de onda (cm^{-1}) correspondiente a cada pico.	88
50.	Separación de los iones Lu^{3+} e Yb^{3+} a distintas concentraciones a pH 4,10 .	89
51.	Separación de Lu^{3+} e Yb^{3+} a pH 4,50 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$ con la resina en distintas formas	90
52.	Columna de intercambio iónico con sal de EDTA precipitada debido al cambio de pH	93
53.	Espectros de soluciones de Lu a 100 y 1000 ppm. Solo la solución a 1000 ppm da señales de energía en el equipo de FRX con detector de Si(Li) . . .	110
54.	Curva de calibración para Lu e Yb con detector de Si(Li) y fuente de Cd-109.	113
55.	Curva de calibración para Lu e Yb con detector de deriva de silicio y tubo de Ag a 30 kV y 60 mA.	113
56.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 3.07 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.	115
57.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.07 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.	116
58.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 5.07 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.	117
59.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 5.38 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.	118
60.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 3.07 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.	119

61.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.02 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.	120
62.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.56 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.	121
63.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.98 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.	122
64.	Espectros obtenidos para el buffer a pH= 5.75 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.	123
65.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,080 \text{ mol l}^{-1}$	124
66.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,054 \text{ mol l}^{-1}$	125
67.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,041 \text{ mol l}^{-1}$	126
68.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,027 \text{ mol l}^{-1}$	127
69.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X de separación de Lu e Yb a pH=4,44 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$, resina en forma H^+	128
70.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X de separación de Lu e Yb a pH=4,78 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$, se usó un eluyente de ácido cítrico y se reguló el pH con amoníaco hasta 4,78	129
71.	Espectros de Fluorescencia de Rayos X de separación de Lu e Yb a pH 4,50 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$ con resina en forma NH_4^+	130

Índice de Tablas

1.	Composición Total de los lantánidos en la corteza terrestre. Adaptado de “Composition of the continental crust”, (p.43) por R.L. Rudnick y S.Gao (2014), <i>Treatise on Geochemistry</i> , Vol. 4. Copyright ©2014 Elsevier Ltd. Todos los derechos reservados.	34
2.	Propiedades de la resina Dowex ®50W-X8, the Dow Chemical Company. https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-1x2-50-100-LL.pdf	48
3.	Pros (✓) y Cons (✗) de otras técnicas comparadas con FRX	56
4.	Plan de Actividades	62
5.	Volumen de distintos ácidos que se necesitan para regenerar 7 ml de resina .	64
6.	Soluciones encontradas por DICVOL	85
7.	Celda con escogida según criterio F_N	85
8.	Indices de Miller para la estructura seleccionada. Se muestran los 28 picos indizados.	86
9.	Identificación de grupos funcionales encontradas en las muestras con lantánido.	87

Resumen

La presente tesis comprende la evaluación de la efectividad del ion citrato en la separación de los elementos lantánidos lutecio e yterbio en una columna de intercambio iónico usando la resina Dowex®50WX8. Para monitorear el progreso de la separación se usó como método de detección la técnica de fluorescencia de rayos X.

Se concluyó que para que exista separación de elementos lantánidos con este ligando, este debe acondicionarse a un rango de pH entre 4,00 a 4,50, en donde se consigue desprotonar al carboxilo central. Formada esta especie, tres moléculas de ligando rodean al catión lantánido por medio de un híbrido resonante, formando un complejo neutro que no es electrostáticamente afín a la resina y así puede ser eluido. A pH superior a 5,0, ocurriendo la desprotonación de los grupos carbonilos, se forma un complejo más estable, pero que no es capaz de separar los lantánidos, sino de unirlos. Se han planteado cinco nuevas estructuras de los complejos a distintos pH, lo cual es un aporte científico, ya que actualmente no hay un consenso en cuanto a la estructura de los complejos y al modo de coordinación del ácido cítrico con diversos iones metálicos.

Se realizaron pruebas de Difracción de Rayos X y Espectrometría Infrarroja para poder confirmar las estructuras que se proponen. El análisis de DRX indicó que existen cuatro estructuras cristalinas para los complejos con pH de hasta 5,27 con distancias interplanares de 8-12 Angstrom. La quinta estructura no fue eluida de la columna, ya que los lantánidos se agotaban en las cuatro primeras estructuras. El análisis por espectrometría infrarroja indicaba la presencia del grupo hidroxilo que no participa en la reacción y la presencia de grupos carbonilos y enlaces C-O.

Los patrones de difracción experimentales presentan naturaleza policristalina, a excepción de uno de ellos a pH 3.00. La indización de este difractograma de polvos por el método dicotómico dio una celda triclínica con $a= 14.6 \text{ \AA}$, $b= 8.7 \text{ \AA}$, $c= 11.6 \text{ \AA}$, $\alpha=112$, $\beta=125$, $\gamma=88$, $V=1089$.

La separación de estos dos elementos es de importancia científica y tiene una aplicación en la medicina nuclear, ya que el radiofármaco ^{177}Lu debe ser separado del ^{177}Yb , cuando ambos son producidos mediante la irradiación en un reactor nuclear del ^{176}Yb en el método de producción denominado como “método indirecto”.

Capítulo 1

Estado del arte

La separación de lutecio e yterbio viene siendo ampliamente estudiada gracias al creciente interés de obtener ^{177}Lu mediante la irradiación de ^{176}Yb , que es el método de producción conocido como "*método indirecto*" (Tarasov y cols., 2015). Los métodos más utilizados para la separación de los elementos lantánidos son: la precipitación química, la amalgamación (Cieszykowska (Puchalska), Żółtowska, y Mielcarski, 2014; Chakravarty, Das, Venkatesh, y Dash, 2012), la extracción por solvente (Kumari, Sinha, Sahu, y Pandey, 2016), la cromatografía de intercambio iónico (Kosynkin, Molchanova, y Zharova, 2017) y algunas tecnologías más verdes que usan microorganismos y bacterias (Bonificio y Clarke, 2016; Fathollahzadeh, Eksteen, Kaksonen, y Watkin, 2019), siendo esta última la que más importancia está cobrando hoy en día. La principal dificultad en la separación de elementos lantánidos consecutivos yace en la similitud de sus propiedades físicas y químicas (Dybczyński y cols., 2017; Park, Choi, Lee, Cho, y Yu, 2016). Como resultado de estas similitudes, las constantes de estabilidad de los iones metálicos con un particular ligando solo muestran ligeras diferencias. La química analítica usa la cromatografía de intercambio iónico para obtener concentrados de elementos lantánidos en grupo y la eliminación del efecto matriz, necesarias en técnicas como ICP-AES (Fariñas, Cabrera, y Larrea, 1995), ICP-MS (Barrat y cols., 1996), activación neutrónica y otros métodos cromatográficos (Dybczyński y cols., 2017). Esto con el fin de cuantificar la concentraciones de elementos lantánidos en muestras geológicas, principalmente en donde las concentraciones iniciales de elementos lantánidos es baja y las matrices silíceas pueden llevar a interferencias.

Los elementos lantánidos se pueden clasificar en ligeros (La, Ce, Pr y Nd), medios (Eu, Sm, Gd, Tb, Dy e Y) y pesados (Ho, Er, Tm, Yb y Lu) (K. Wang y cols., 2017). Mientras la separación por solventes es más aplicada en la separación de los elementos ligeros, la cromatografía de intercambio iónico es usada para separar los medios y pesados de manera

individual, ya que por regla general la afinidad de los iones metálicos con la resina catiónica sigue la secuencia $Me^{+4} > Me^{+3} > Me^{+2} > Me^{+}$. (Kosynkin y cols., 2017). El intercambio iónico también es usado cuando se requieren purezas $> 99,999\%$ y en aplicaciones de pequeña escala. Otra diferencia que se encuentra entre los elementos lantánidos ligeros y pesados es la afinidad de estos últimos con los agentes quelantes (Larsson y Binnemans, 2016). Los radios iónicos de los lantánidos trivalentes muestran una disminución gradual a medida que se incrementa el número atómico de La a Lu. Este estado de oxidación trivalente predominante en los elementos lantánidos es gobernado por interacciones catión-anion, ion-dipolo e ion-dipolo inducido llevando a fuertes interacciones iónicas entre los lantánidos y ligandos donadores de esfera dura (ej. Oxígeno), esto los diferencia de los elementos actínidos, que muestran más afinidad acomplejante con los ligandos donadores suaves (ej. Nitrógeno) (Dehaut, Williams, Shkrob, Luo, y Dai, 2016). Los lantánidos pueden ser absorbidos en una resina catiónica y eluidos con un agente acomplejante, ya que hay mayor estabilidad entre lantánido y acomplejante que entre la resina y los cationes lantánidos. Debido a la naturaleza poco estable de los complejos lantánidos, las diferencias entre las constantes de estabilidad marcan el éxito de la separación; ya que los iones más pequeños muestran mayor preferencia a la complejación, el Lu^{3+} es el primero en ser eluido de la columna. (Park y cols., 2016).

Las tecnologías de remediación de suelos aprovechan las afinidades de ciertos iones con algunos ligandos, lo cual sirve como referencia y punto de partida para la separación de interés descrita anteriormente. El ácido cítrico y el EDTA se usan ampliamente como agentes quelantes para una gran variedad de elementos pesados en la remediación de suelos. Los metales divalentes como el Ni^{+2} y el Zn^{+2} se logran separar mejor con el EDTA que tiene una mayor fuerza quelante, a diferencia del ion trivalente Cr^{+3} que tiene mejor complejación con el ácido cítrico, con el cual forma un complejo negativo $Cr(L)_2^{-3}$. Se reporta que el ácido cítrico tiene mayor biodegradabilidad que el EDTA, por lo que muchas veces sea preferible su uso. Un estudio demuestra que el pH juega un papel importante en las tres etapas que se dan en la remediación: a) Solubilización de metal a partir de la matriz de suelo, b) Formación de complejos y c) Transporte a la membrana. (Merdoud, Cameselle, Boulakradeche, y Akretche, 2016). Asimismo, para la complejación del plomo en suelos con ácido cítrico se obtuvo que la máxima recuperación del elemento se daba a pH no mayor a 5,0 y a una concentración de 100 mmol l^{-1} . Este último parámetro también es importante debido a que una mayor concentración de agente eluyente desplaza la reacción de acomplejamiento ion – ligando hacia el lado de los productos. (G. Wang y cols., 2015).

El agente acomplejante más usado en la separación de tierras raras en cromatografía analítica de intercambio iónico es el ácido α -hidroxisobutírico (α -HIBA). Debido a la ausencia de sustituyentes voluminosos, es muy favorable la formación de complejos con los lantánidos. Los estudios son extensos en la literatura y se conocen al detalle los parámetros

óptimos determinados por diversos investigadores. La concentración de α -HIBA óptima debe ser bastante diluida: Para sistemas Tm-Er la concentración óptima es de $0,056 \text{ mol l}^{-1}$, obteniendo tiempos de elución de 7,5 y 12 mín para Tm y Er, respectivamente (Gharibyan, Bene, y Sudowe, 2016) y para sistemas Lu-Yb es $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ (Balasubramanian, 1994). El pH es el mayor factor que afecta la separación, siendo el más óptimo el de $4,6 \pm 0,2$ (Balasubramanian, 1994; Gharibyan y cols., 2016) a $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ y flujos de $1,200 \text{ ml/mín}$. Por debajo del rango de pH óptimo el factor de retención para los diferentes lantánidos es muy cercano, haciendo imposible la elución (Triakha, Sharma, Sabharwal, y Prabhu, 2015). Con concentraciones menores se tienen tiempos de elución muy largos y superiores a $0,040 \text{ mol l}^{-1}$ que provocan la pronta elución del Yb, contaminando el Lu. Un incremento de la temperatura disminuye la elución del Lu. (Balasubramanian, 1994).

Se han utilizado otros agentes complejantes con estructuras similares al α -HIBA como el ácido láctico y el ácido tartárico en cromatografía en fase reversa, con lo cual se incrementó el tiempo de elución en 543 y 320 minutos, respectivamente (Park y cols., 2016). Sin embargo, el Lu e Yb no fueron separados. No se presentan datos adicionales ni las condiciones a las que fueron sometidos, por lo que no se puede concluir el fracaso de estos agentes complejantes como eluyentes.

Otro estudio de separación de parejas vecinas de lantánidos La/Ce (100 mg kg^{-1} La – 5 mg kg^{-1} Ce) utiliza citrato buffer $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,5 y EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ e α -HIBA favorecen a este último como el eluyente adecuado (Kandil, Hanafi, Aglan, y Saleh, 2010). Se discute el hecho de que las condiciones no son las mismas para los tres eluyentes, pues se utiliza una columna de 10 cm de largo y 1,5 cm de diámetro para el buffer citrato y el EDTA, a comparación de la columna que se describe para la elución con α -HIBA que es de 4 cm de largo y 6 mm de diámetro. Además, para las columnas con buffer citrato y EDTA se usó NaOH $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, para convertir la resina catiónica a la forma Na^+ , lo cual es controversial, debido a que el regenerante a $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ está muy diluido como para convertir la resina en la forma Na^+ . En el mismo estudio se sometió solamente la columna de α -HIBA con solución de $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de NH_4Cl para convertir la resina a la forma NH_4^+ , lo cual puede haber jugado un papel favorecedor para este sistema.

Las resinas usadas como intercambiador son IonPac CS3 4 x 250 acoplada con IonPac CG3 4 x 50, que tiene una capacidad de intercambio de $30 \text{ } \mu\text{eq/columna}$ (Gharibyan y cols., 2016), Dowex 50WX8 (malla 200-400), en columna de 33 cm de largo y 0,7 cm de diámetro con $12,69 \text{ cm}^3$ de lecho, en columna encaquetada con baño de agua. Esta resina de estirolo-divinilbenceno con grupos sulfonatos es una de las más utilizadas (Tarasov y cols., 2015). La altura del lecho es importante en la separación para un gran conjunto de lantánidos como el mostrado en la figura 1, en donde se logra la separación individual de elementos usando

una altura de 20 cm, debido a que se incrementa el número de platos teóricos (Triakha y cols., 2015). Las resinas deben estar en las formas NH_4^+ , Cd^{+2} y Zn^{+2} , siendo esta última la que ofrece mejores resultados (Balasubramanian, 1994). El incremento de la temperatura puede mejorar la separación. Las resinas anfotéricas -que tienen grupos funcionales que pueden retener tanto cationes como aniones- también han sido evaluadas: Retardion 11A8 conteniendo grupos de amonio cuaternario/carboxilatos, Chelex 100 con grupos iminodiacéticos y Purolite S950 con grupos aminiofosfónico (Dybczyński y cols., 2017). Los resultados indican que no se logra la separación individual de lantánidos con estas resinas anfotéricas a condiciones diversas de pH y temperatura. El eluyente que usaron para obtener estos resultados infructuosos son el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido dietiltri Aminopentacético (DTPA) y ácido nitrilotriacético (NTA). Tarasov obtuvo la separación de lutecio e yterbio usando HIBA a pH 5,00 y una resina BioRad 50W-X8 (Tarasov y cols., 2015).

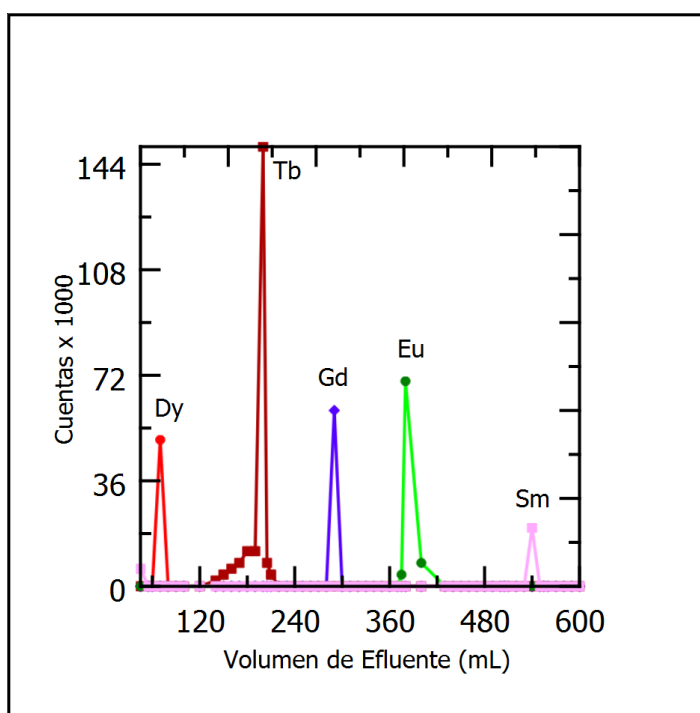


Figura 1: Perfil de elución con altura de lecho de resina de 20 cm. Eluyente α -HIBA ($0,025 \text{ mol l}^{-1}$), pH 3,8 ajustado usando NH_4OH , flujo $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, ácido nítrico 1 eq l^{-1} , Adaptado de “Elution profiles of lanthanides with α -hydroxyisobutyric acid by ion exchange chromatography using fine resin” (p.3813) R.Triakha, B.K. Sharma, K.N. Sabharwal, K. Prabhu, *Journal of Separation Science*, 38(21). Copyright ©2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. Todos los derechos reservados.

En años recientes, se han efectuado pruebas con un segundo y tercer ligando de refuerzo al α -HIBA, ya que la competencia entre ligandos parece mejorar la resolución de estos. En separaciones de una serie de 14 lantánidos, el ácido acético agregado como auxiliar al HIBA mejora la separación de los lantánidos pesados. (Yelkenci y Öztekin, 2017).

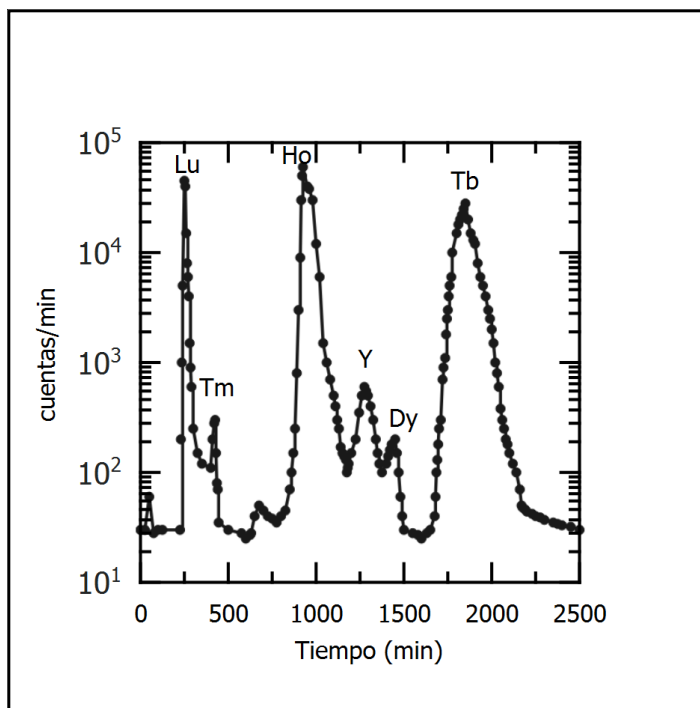


Figura 2: Fraccionamiento de mezcla de tierras raras pesadas consistente en 0,1 mg de cada uno de los siguientes: Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Tb_2O_3 [Tm,Er,Y y Dy] son impurezas. pH 3,20 con Dowex 50 malla 270/325. Columna de dimensiones: 75 cm (H) y $0,26 \text{ cm}^2$ (A), flujo $1 \text{ ml} / \text{c}^2\text{m} \text{mín}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, Adaptado con permiso de “The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites: The separation of the yttrium group rare earths” (p.2808) por B.H Ketelle y G.E Boyd, *Journal of American Chemical Society*, 69(11), Copyright ©1947 American Chemical Society. Todos los derechos reservados.

Los elementos lantánidos poseen débiles emisiones de fluorescencia al excitarse con UV de 287 nm, ya que sus transiciones f-f son prohibidas por la regla de Laporte. Sin embargo, los complejos sí pueden emitir una señal más intensa. Se ha reportado que los complejos con citrato a pH 5-6 tienen la mayor intensidad de emitir fluorescencia, lo que puede indicar que a este pH se forman complejos más estables (Mahamane, Kaftaanoglu, y Caglayan, 2020).

Recientemente, la recuperación de tierras raras mediante la tecnología de formación de complejos con ácido cítrico viene siendo ampliamente utilizada (Kołodynska, Fila, Gajda, Gkega, y Hubicki, 2019; Dev y cols., 2020; Mattocks y Cotruvo, 2020), principalmente a su baja toxicidad (Montross, Yang, Britton, McKoy, y Verba, 2020), tanto en concentrados minerales, cenizas, arcillas, como en discos duros desechados (Reisdörfer, Bertuol, y Tanabe, 2019). Otras ventajas frente a los solventes orgánicos es su bajo costo y amplia disponibilidad. Unos investigadores egipcios hicieron un trabajo interesante: estudiaron la extracción de La (Z=57), Pr (Z=59) y Er (Z=68) a partir de una solución acuosa de ácido cítrico y una fase orgánica con D2EHPA en kerosene. Más del 90% de Er fue separado acomplejándolo en la fase orgánica, mientras que el La y el Pr permanecen en la fase acuosa, transfiriéndose

apenas un 10 % a la fase orgánica (Abu-Elgoud, Ismail, El-Nadi, Abdelwahab, y Aly, 2019). Este estudio demuestra la afinidad de los lantánidos pesados por las fases orgánicas y los ligeros por la fase acuosa. También demuestra la facilidad de la separación entre lantánidos mientras más difieren en número atómico. Gracias a esta feliz serendipia, los mismos autores publicaron más tarde unos experimentos similares, separando el Ce y el Y con D2EHPA en kerosene a partir de muestra acuosa de ácido cítrico (Abu-Elgoud, Ismail, El-Nadi, Abdelwahab, y Aly, 2020). Este mismo grupo de personas, pero esta vez liderados por otro investigador, realizaron la lixiviación de roca fosfórica con una serie de ácidos débiles, como el ácido bórico, ácido maléico y ácido cítrico. Concluyeron que la mejor lixiviación se logra con el ácido cítrico “debido a sus tres grupos carboxílicos y un hidroxilo capaz de crear complejos”, e incluso presentaron el diagrama de especiación que depende del pH, el cual es citado muchas veces en este trabajo (Heller y cols., 2012). Sin embargo, no alcalinizan el ácido cítrico, por lo que no logran la completa lixiviación de las tierras raras al incrementar la concentración de ácido. En este trabajo, se ve una mayor preferencia del Er a ser acompañado por el ácido cítrico, en relación con el La, Ce, Pr e Y (Gasser y cols., 2019). Lo contrario ocurre en otro reciente trabajo de Banerjee, en donde usan ácido cítrico al 5 % en solución ácida y alcanzan un 45 % de lixiviación con ácido cítrico, siendo notable la diferencia entre la lixiviación de los elementos livianos (45 %) frente a la de los pesados (15 %) (R. Banerjee, Mohanty, Chakravarty, Chakladar, y Biswas, 2021). La alcalinización del ácido cítrico también puede hacerse con amoníaco para lograr la lixiviación de tierras raras de las arcillas (Moldoveanu y Papangelakis, 2021). Del mismo modo, el ácido cítrico se usa para la recuperación de elementos actínidos (Rashad, Kassab, Fathy, y El-Sheik, 2021).

Desde la segunda guerra mundial se ha discutido la formación de complejos entre los lantánidos trivalentes y el ion citrato, y se han propuesto diversos modelos posibles de interacciones entre el ion central y el ligando. Debido a la labilidad de estos complejos, no hay un consenso de las estructuras definitivas de los cristales o de los compuestos en solución, especialmente si se presentan isómeros del mismo (Okayasu, Kamebushi, y Yuasa, 2018).

Según los estudios de Heller a pH ácido la desprotonación ocurre en el carboxilato central (Heller y cols., 2012). Otros investigadores hicieron las observaciones siguientes:

- La quelación disminuye la polaridad del ion lantánido, debido a que su carga metálica es compartida con el oxígeno y los electrones se deslocalizan en el anillo quelante formado de la coordinación con el lantánido (Kaczmarek, Zabizsak, Nowak, y Jastrzab, 2018).
- Chunbo propuso complejos 1:2 Citrato-Ln (de La a Lu) unidos por el carboxilo central y el grupo hidroxilo a pH neutro (Chunbo, Juzheng, Daqing, Yijie, y Jiazuan, 1995).

- Jackson propuso una estructura de complejo Gd(III)-citrato 1:1 unida por el grupo carboxilo central, un carboxilo terminal y el grupo hidroxilo en soluciones con pH mayores a 5 (Jackson y du Toit, 1991).
- Otros investigadores, sin embargo, han estudiado las estructuras del citrato con los elementos actínidos, que tienen comportamiento similar a los lantánidos, ya que involucran orbitales 5f: Felmy propuso que el citrato se acomplejaba con el Th a pH neutro-alcalino mediante el grupo hidróxilo y el carboxilo central y, más recientemente, Tamain propuso la formación de complejos Am(III)-citrato a través de la quelación mediante el carboxilo central (Tamain y cols., 2020).

A continuación, se presentan las estructuras propuestas por Zabiszak y sus colaboradores de los complejos formados entre un metal y el ácido cítrico, en donde M puede ser un elemento lantánido:

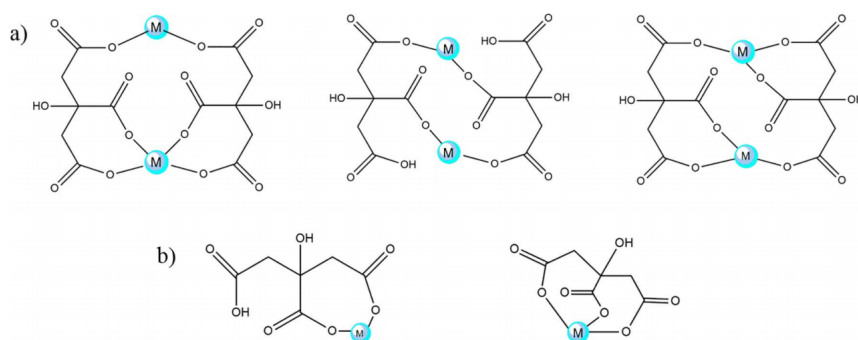


Figura 3: Modos propuestos de coordinación a) Especies diméricas b) Especies monoméricas. Reproducido de “Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems” (p.41) por M.Zabiszak, M.Nowak, K.Taras-Golinska, M.T.Kaczmarek, Z.Hnatejko, R.Jastrzab (2018), *Journal of Inorganic Biochemistry*, 182. Copyright ©2018 Elsevier Inc. Todos los derechos reservados.

Los estudios cristalográficos realizados con Difracción de Rayos X en polvo y monocristal de los complejos que forman los lantánidos con los ácidos carboxílicos son los que tienen más consenso. Las estructuras caracterizadas tienen en su mayoría la fórmula general $[Ln(HCit)H_2O]_n$, la cual cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial $C2/c$ y fue encontrada en los complejos de los elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy y Er (Baggio y Pereg, 2004), (Zhou y cols., 2008; F.-Y. Li, Xu, Gao, Fan, y Bi, 2007; Shang y Sun, 2006), (Yuan, Xu, Wu, y Hong, 2005), (S.-G. Liu, Liu, Zuo, Li, y You, 2005), (S.-J. Liu y cols., 2014); y una estructura muy similar con fórmula $[[Ln(C_6H_5O_7)(H_2O)_2] \cdot H_2O]_n$ pertenecientes al sistema monoclinico y con grupo espacial $P2_1/n$ para el La, Pr, Nd y Gd (Vanhoyland, Pagnaer, D’Haen, Mullens, y Mullens, 2005), (Han, Deng, y Ng, 2011), (Baggio y cols., 2005). Los complejos pertenecientes al sistema monoclinico y con

Sistema	Grupo Espacial	Elementos	Referencia
Monoclínico	<i>C2/c</i>	Ce, Pr, Sm, Dy, Er	(Zhou y cols., 2008)
		Dy	(F.-Y. Li y cols., 2007)
		Sm	(Shang y Sun, 2006)
		Nd	(Yuan y cols., 2005)
		Eu, Tb	(S.-G. Liu y cols., 2005)
		Gd	(S.-J. Liu y cols., 2014)
		La	(Baggio y Perec, 2004)
		Pr	(Han y cols., 2011)
		La	(Vanhoyland y cols., 2005)
		Gd, Nd	(Baggio y cols., 2005)
Triclínico	<i>P2₁/c</i>	Er, Sm, Nd, Gd	(X. Li y cols., 2017)
	<i>P2₁/c</i>	Gd	(S.-J. Liu y cols., 2016)
	<i>P$\bar{1}$</i>	La, Ce	(Weng y cols., 2012)

grupo espacial *P2₁/c* con fórmula general $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ se determinaron para Nd, Sm, Gd y Er, (X. Li y cols., 2017; S.-J. Liu y cols., 2016). Otras estructuras con fórmula $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ que cristalizan en el sistema triclinico con grupo espacial *P $\bar{1}$* fue hallada para los elementos La y Ce y la estructura dinuclear $[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_4\text{H}_2\text{O}$, el cual cristaliza en el sistema monoclinico solo ha sido encontrada en el Cerio. En este último compuesto se utilizó cobre(II) para transformar el ion citrato en oxalato (Weng, Wang, y Lee, 2012).

El método de obtención de los compuestos mencionados es el método hidrotémico a partir del trióxido lantánico o una sal como nitrato y ácido cítrico. El citrato de lutecio fue sintetizado disolviendo hidróxido de lutecio con ácido cítrico también por el método hidrotémico. Los cristales también pertenecen al sistema monoclinico, pero no se detalla el grupo espacial (Januz, Pikus, Skwarek, y Olszewska, 2020).

Para los metales de transición Cu y Fe también se han propuesto las estructuras del citrato correspondiente. Para el caso del elemento Cu, se obtuvieron cristales monoclinicos con grupo espacial *C2/c* con estructuras similar a las descritas para los elementos lantánidos (Çiftçi, Kaya, Arıcı, y Yeşilel, 2020) y para el complejo formado por el elemento hierro se ha propuesto una estequiometría 1:1 en donde el Fe está unido a dos carboxilatos (Justi, de Freitas, Silla, Nunes, y Silva, 2021). Esta última estructura no tiene mucha credibilidad.

Por otro lado, los autores que han realizado estudios cristalográficos de estos complejos no mencionan el pH al cual realizaron las síntesis, pero consideran que los tres grupos carboxilos e incluso el grupo hidroxilo participan en la complejación con hasta 4 lantánidos. Aoyagi realizó estudios potenciométricos para determinar las especies que se encuentran a cada pH y determinó que, en efecto, el grupo hidroxilo solo acompleja a pH por encima de

9 y forman complejos trinucleares, a diferencia de los pH por debajo de 6 en donde predominan los complejos mononucleares (“Optical properties of trinuclear citrate complexes containing 4f and 5f block metals”, 2018).

Han sido sintetizados complejos de Sm con ligando de ácido cítrico y EDTA, lo cual demuestra la labilidad de los complejos lantánidos al reemplazar fácilmente los ligandos por otros (Chen, Xu, y Zhou, 2018).

1.1. Justificación Científica y Técnica

La presente investigación tiene gran importancia científica, ya que pretende separar los elementos lantánidos Lu e Yb provenientes de la producción de los radioisótopos ^{177}Lu de ^{176}Yb producidos a partir de la irradiación de blancos de óxido de yterbio enriquecidos en un reactor nuclear de investigación. La separación de Lu e Yb es bastante complicada, ya que ambos elementos solo difieren en un número atómico. La separación de elementos lantánidos por diversos métodos físicos y químicos tiene una creciente importancia industrial y técnica debido a la importancia económica de estos elementos como materia prima para la fabricación de diversos componentes electrónicos y de aplicación médica. La producción comercial de ^{177}Lu de alta actividad solo se lleva a cabo en algunos países como Estados Unidos, Australia y Alemania. La separación grupal e individual de elementos lantánidos mediante la cromatografía de intercambio iónico con ácido α -hidroxibutírico (α -HIBA) está extensamente difundida en los artículos científicos; en cambio, las investigaciones respecto a otros ácidos carboxílicos y la separación de elementos lantánidos vecinos no se encuentra muy documentada, a pesar de que estos ácidos aparecen como los ligandos ideales en los textos antiguos; por lo que la presente tesis pretende aportar en ello. Se ha escogido al ion citrato, el cual va a incorporarse en la etapa de elución en forma de buffer de ácido cítrico/citrato de sodio.

Debido a que los elementos lantánidos son importantes componentes de los actuales equipos tecnológicos, su consumo está directamente relacionado a un elevado nivel tecnológico del país, al desarrollo intensivo y a la producción de nuevos materiales. El desarrollo de los países también se ve reflejado en el número de artículos científicos publicados (Kołodynska y Hubicki, 2012), como se muestra en la figura 4. Según la Chemical Abstracts de la Sociedad Americana de Química (CA), China es el país que más ha incrementado el número de publicaciones científicas relacionados con tierras raras en los últimos 30 años (Adachi, Imanaka, y Tamura, 2010). Este auge en la producción científica de China se debe a que es el mayor productor de tierras raras, contribuyendo con el 90% de la producción mundial. La industria metalúrgica de tierras raras en China comenzó en 1950 y desde entonces se hicieron importantes inversiones y avances en esta industria (Zhang, Jia, y Liao, 2015).

De manera más importante, durante la ejecución de la presente tesis, se realizó el planteamiento de cinco nuevas estructuras químicas de citrato de lutecio e yterbio que dependen del pH. Sin duda este es el mayor aporte de la presente tesis a la comunidad científica.

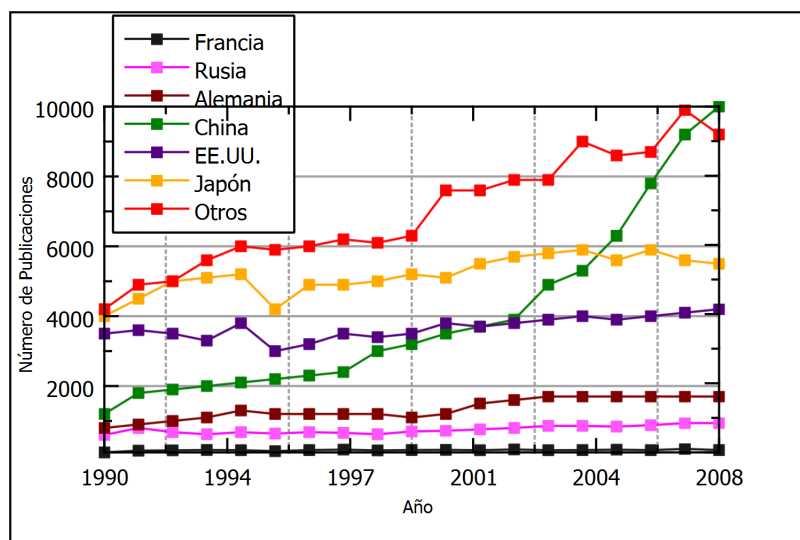


Figura 4: Número de artículos científicos relacionados con las tierras raras en el Chemical Abstracts de la Sociedad Americana de Química, Adaptado de *Journal of Rare Earths*, 28(6), G. Adachi, N. Imanaka y S. Tamura, “Research trends in rare earths: A preliminary analysis” (p.845), Copyright ©2010 con permiso de The Chinese Society of Rare Earths Publicado por Elsevier B.V. Todos los derechos reservados.

1.2. Justificación Social

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, el cáncer es la segunda causa de muerte a nivel mundial. Los países en desarrollo albergan el 70% de los casos globales, debido a una alimentación pobre en frutas y verduras, falta de actividad física y una detección tardía. En el Perú, el 75% de los casos se diagnostica en etapa avanzada, por lo que es necesaria la fabricación de radiofármacos para el diagnóstico temprano y tratamiento de la enfermedad. De acuerdo con los datos del Observatorio Global del Cáncer (Globocan), en el 2020 se estimaron 19'292,782 nuevos casos de cáncer y 9'958,133 muertes debido a la enfermedad. En el mismo año, en Perú hubo 69,849 nuevos casos de cáncer y las muertes fueron de 34,976. En los varones, el cáncer de próstata es el más común en Latinoamérica, Europa occidental, los países nórdicos y África. La tasa de incidencia en Perú es de 44,3 por cada 100,000 varones y hubo 8,700 nuevos casos y 2,433 muertes durante el 2020. En cambio, el cáncer de mama es para las mujeres el más común a nivel mundial. La tasa de incidencia en Perú es de 35,9 por cada 100,000 mujeres y hubo 6,860 nuevos casos y 1,824 muertes durante el 2020. El cáncer de estómago es el tipo de cáncer con mayor mortalidad en el Perú, pues en el 2020 se registraron 4,979 fallecimientos por esta causa (Aguilar y cols., 2016).

Los tratamientos existentes para el cáncer comprenden la radioterapia, cirugía, quimioterapia, inmunoterapia y la terapia hormonal. La radioterapia sigue siendo el tratamiento más

aplicado entre los pacientes, pues un 50% de ellos ha recibido este tratamiento durante el curso de la enfermedad, lo que ha contribuido a curar el 40% de estos casos (Baskar, Lee, Yeo, y Yeoh, 2012). La radiación que emite el radiofármaco es energía que interacciona con la materia y que al dañar el ADN de las células impide su multiplicación y crecimiento, causando su destrucción.

El radiofármaco ^{177}Lu es considerado teragnóstico. El término teragnóstico se refiere a la combinación de dos aplicaciones interdependientes llamadas terapia y diagnóstico usando un mismo agente. Un radiofármaco marcado con ^{177}Lu puede ser usado para diagnóstico por medio de cámaras PET y SPECT cuando es inyectado en bajas dosis y también para terapia cuando se administra en dosis terapéuticas (Tapas y Banerjee, 2016; S. Banerjee, Mra, y Knapp, 2015).

El ^{177}Lu es un emisor beta cada vez más usado como radionúclido terapéutico debido a sus importantes propiedades físicas. Idealmente, la emisión característica de un radionúclido terapéutico debe coincidir con el tamaño de la lesión para concentrar la energía emitida hacia el tumor y minimizar la radiación hacia el tejido sano que rodea la lesión (Emmett y cols., 2017). El rango de penetración media de las partículas β^- emitidas por el ^{177}Lu es de 670 μm en tejido blando (Dash, Pillai, y Knapp, 2015). Debido a que no todos los emisores β^- tienen esta característica ideal, muchos de estos emisores son más adecuados para tratar grandes metástasis, ya que en lesiones pequeñas podrían generar un “fuego cruzado” que podría dañar también al tejido sano (Müller, van der Meulen, Benešová, y Schibli, 2017). Gracias a esta y otras cualidades ya mencionadas, se prevé que para las siguientes décadas el ^{177}Lu será el radionúclido terapéutico más utilizado a nivel mundial (Bhardwaj, Van der Meer, y Das, 2017). El ^{177}Lu se comercializa mundialmente en la forma de Tricloruro de Lutecio (LuCl_3) en varios países del mundo desarrollado, algunos de ellos bajo los nombres comerciales de EndolucinBeta®80 Ci ml^{-1} (ITG, Alemania) o LuMark®20 Ci ml^{-1} (I.D.M. Holland B.V., Países Bajos). En los Estados Unidos, los principales productores de ^{177}Lu son Perkin Elmer (20 Ci ml^{-1}), ORNL (50-80 Ci ml^{-1}) y MURR (25 Ci ml^{-1}). En Canadá MDS Nordion produce ^{177}Lu como LuCl_3 a 45 Ci ml^{-1} . En Estados Unidos, el reactor del Centro de Investigación de la Universidad de Missouri (MURR) de 10 MW produce ^{177}Lu bajo la marca Lutathera®25 Ci mg^{-1} para el tratamiento de cáncer de colon y ovarios, y en la actualidad están siendo evaluadas en 30 aplicaciones clínicas para radioterapia del cáncer.

1.3. Planteamiento del Problema

1.3.1. Identificación del Problema

El problema de separación de Lu de Yb surge de la necesidad de producir el radiofármaco ^{177}Lu a partir de Yb_2O_3 usando una ruta de fabricación denominada "método indirecto", en donde se irradia el isótopo ^{176}Lu en un reactor nuclear y se obtiene el ^{177}Lu junto con otros sub-productos. Esta vía de obtención requiere de la separación de los isótopos ^{177}Lu y ^{177}Yb , para lo cual se necesita diseñar un método de separación de los dos elementos lantánidos.

1.3.2. Valoración del Problema

El estudio planteado tiene gran importancia a nivel científico, tecnológico, económico y social. En primer lugar, plantea la separación de dos elementos lantánidos vecinos, lo cual es complicado debido a la semejanza existente en sus propiedades físicas y químicas. Lograr la separación de ambos elementos supone un hito en la fabricación de nuevos radiofármacos en el Perú. La introducción de este nuevo producto al mercado farmacéutico beneficiará a pacientes adultos con tumores neuroendocrinos gastroenteropancreáticos, por lo que es importante que se produzca en el Perú.

Durante la ejecución de la presente tesis se identificó un aporte científico secundario pero de mayor importancia, que es la identificación de cinco nuevas estructuras químicas que se producen del acomplejamiento del ion citrato con los elementos lantánidos.

1.3.3. Formulación del Problema

¿Es posible usar la cromatografía de intercambio iónico usando el ligando de buffer de citrato para la separación de los lantánidos lutecio e yterbio?

¿Se forman distintas estructuras dependiendo del grado de neutralización del ácido cítrico?

1.3.4. Definición del Problema

El problema consiste en encontrar los óptimos parámetros cinéticos y termodinámicos de operación que permitan la máxima separación de Lu^{3+} e Yb^{3+} usando buffer de ácido cítrico/citrato de sodio como eluyente en cromatografía de intercambio iónico usando la resina Dowex®50WX8.

La separación debe ser explicada respecto a las estructuras químicas de los complejos formados a cada valor de pH.

1.3.5. Delimitación del Problema

Se abordará el estudio de las siguientes variables:

- Estudio del ion citrato como ligando. No se abordará la separación con otro ácido carboxílico.
- Todas las pruebas serán realizadas usando exclusivamente la resina catiónica Dowex ®50WX8 con tamaño de malla 200-400.
- Todas las pruebas serán realizadas a temperatura ambiental.
- Los parámetros cinéticos de operación se encuentran limitados: Altura y diámetro del lecho, flujo de operación, tamaño de la resina.
- Se usará como método de detección de los elementos lantánidos eluidos a la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

1.4. Identificación de Aporte Científico del Proyecto

La presente tesis aporta en dos puntos que no han sido mencionados por otros autores:

La influencia del pH en la separación de lantánidos con ácido cítrico/citrato.

El planteamiento de cinco estructuras nuevas de citrato de lutecio e yterbio.

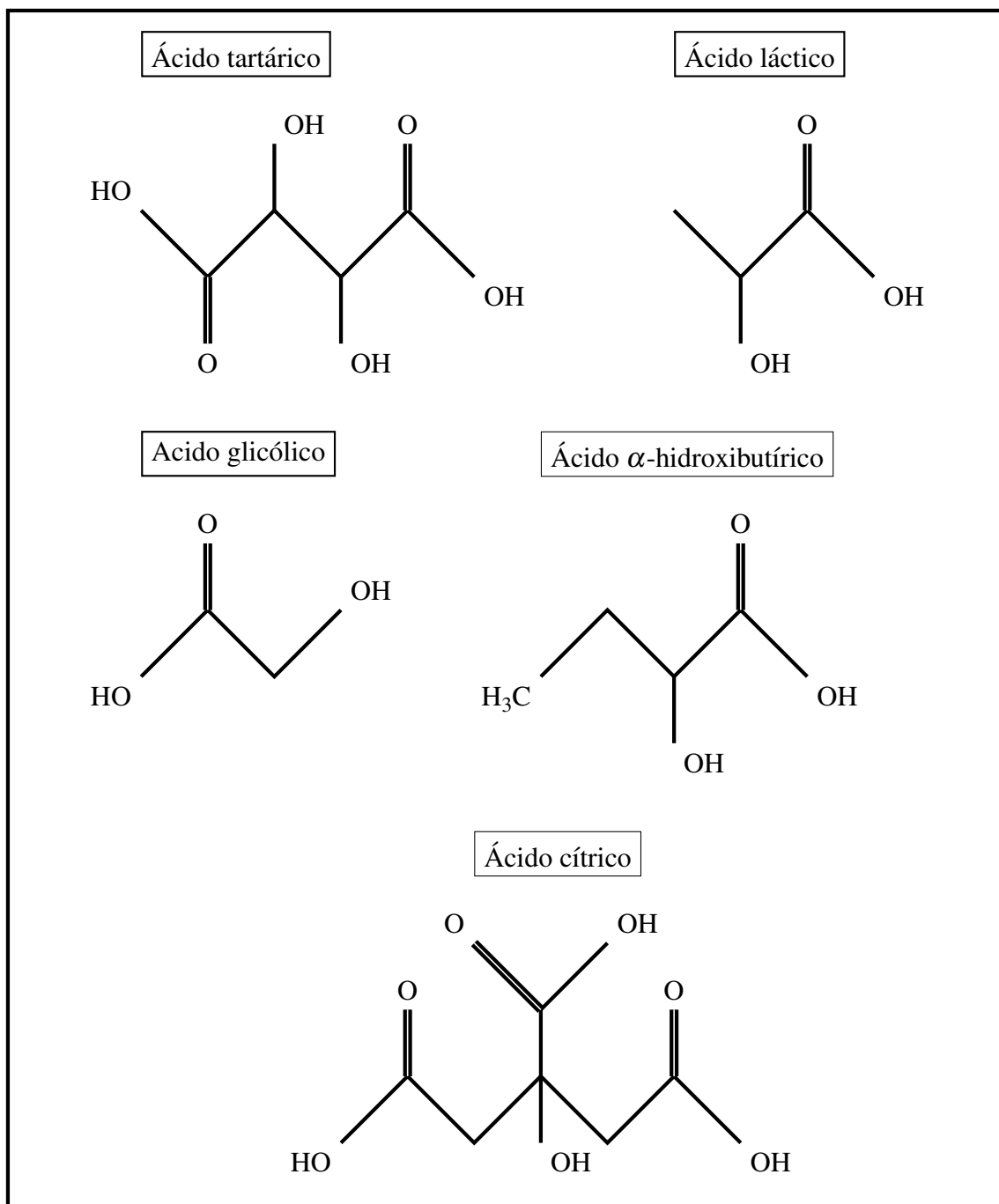


Figura 5: Estructuras químicas de ácidos carboxílicos con un grupo hidroxil (-OH) en el carbono α . Ⓢ

1.5. Hipótesis

1.5.1. Hipótesis general

- Es posible separar en una sola etapa los elementos lantánidos Lu^{3+} e Yb^{3+} por cromatografía de intercambio iónico usando ion citrato como eluyente.

1.5.2. Hipótesis específicas

- A pH 4.5 se obtiene una óptima separación de los elementos Lu e Yb, según los resultados obtenidos con α -HIBA.
- Usando soluciones de ligando diluidas se logra una mayor separación de los iones Lu^{+3} e Yb^{+3} .
- La resina en la forma NH_4^+ produce una mayor separación que la resina en la forma H^+ .
- Se forman diferentes complejos de citrato y lantánido. La separación es favorable dependiendo del número de cationes presentes en el complejo.

1.5.3. Hipótesis nula

- El ion citrato no ofrece una buena separación de los iones Lu^{+3} e Yb^{+3} en cromatografía de intercambio iónico.

1.6. Objetivos Generales y Específicos

1.6.1. Objetivo General

- Separar el ion Lu^{3+} del ion Yb^{3+} de una solución ácida en una columna de intercambio iónico, usando la resina catiónica Dowex®50WX8 usando como eluyente una solución que contenga el ion citrato.

1.6.2. Objetivos Específicos

- Diseñar un método de separación de Lu^{+3} e Yb^{+3} para ser usado en la Planta de Producción de Radiofármacos del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).
- Evaluar los parámetros termodinámicos: pH, concentración del eluyente, forma de la resina catiónica.
- Contrastar los resultados obtenidos con el ion citrato usando otros agentes eluyentes.
- Identificar nuevas estructuras que se forman en la interacción del lutecio y el yterbio con el ion citrato.

1.7. Marco Teórico

1.7.1. Elementos lantánidos

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha denominado Elementos Lantánidos a los 15 elementos de transición de la tabla periódica con números atómicos entre 57 (Lantano) y 71 (Lutecio) y adicionalmente -por sus semejanzas físicas y químicas- al Ytrio (Y) y al Escandio (Sc). Los elementos lantánidos se pueden clasificar en ligeros (La, Ce, Pr y Nd), medios (Eu, Sm, Gd, Tb, Dy e Y) y pesados (Ho, Er, Tm, Yb y Lu) (K. Wang y cols., 2017). Estos elementos ocurren en la corteza terrestre de manera más abundante que el bismuto (Bi), la plata (Ag) y el yodo (I), como se muestra en la tabla 1, (Rudnick y S.Gao, 2014). Los elementos ligeros son más abundantes que los elementos pesados y los que tienen número atómico par son más abundantes que los que tienen número impar (S. Cotton, 2006).

Se conocen alrededor de 250 minerales -distribuidos en 1000 depósitos- de elementos raros a nivel mundial, de los cuales 10 a 20 son útiles y solo 5 son económicamente explotables (Kołodynska y Hubicki, 2012; Haque, Hughes, Lim, y Vernon, 2014). Debido a que estos elementos comparten muchas similitudes en sus propiedades físicas y químicas, generalmente se les encuentra juntos. Los principales minerales de los que se obtienen los elementos lantánidos son la batnasita (carbonato), la monacita, y la xenotima (fosfatos) (Leskelä y Niinistö, 1987). La batnasita y monacita son ricos en elementos lantánidos ligeros, mientras que la xenotima tiene mayor cantidad de elementos lantánidos pesados (K. L. Nash, 1994). La xenotima se encuentra en los depósitos de monacita, pero cristaliza a temperaturas y presiones más altas que la monacita. China es el primer productor y exportador de tierras raras en el mundo. Cada año se procesan de 60000 a 80000 toneladas de batnasita y monacita, de

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 *La 138.905	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.025	89 †Ac 227.028	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
*LANTÁNIDOS		58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967		
†ACTÍNIDOS		90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)		

Figura 6: Adaptado de “Tabla Periódica de los Elementos”, por M. Videa (2012), <https://es.overleaf.com/articles/periodic-table-of-the-elements/hgtcgthtpcbsc>, © 4.0

las cuales 25000 toneladas provienen de la provincia de Sichuán (Yan, Jia, Liao, Wu, y Xu, 2006). Otros países que extraen y procesan mineral son: Rusia, India, Australia, Estados Unidos, Estonia, Kazajistán y Malasia. En China y Malasia se utiliza la técnica de separación por solventes, la cual genera gran cantidad de efluentes, desechos orgánicos y kerosene (Max-Hansen, 2014). Francia y Japón en cambio, cuentan con avanzada tecnología para obtener tierras raras de elevada pureza (Royen, 2016).

Los elementos lantánidos son importantes componentes de los dispositivos electrónicos modernos, magnetos, pigmentos, catalizadores, vidrios especiales y lentes (Yelkenci y Öztekin, 2017). Recientemente, el lutecio viene siendo usado en cristales centelleadores (P. M. Smith, 2000), como catalizador en la industria del petróleo, y como dopador en detectores PET de Ce. En los últimos años, ha ocurrido una disminución de la oferta de tierras raras debido a la disminución en las cuotas de exportación de China y al aumento en la fabricación de equipos electrónicos y otros (Haque y cols., 2014). A falta de yacimientos de tierras raras en la Unión Europea, estos se están obteniendo a partir de la recuperación de residuos eléctricos y electrónicos (Royen, 2016). Una fuente importante de tierras raras se encuentra en las lámparas fluorescentes, ya que el 85.2% del Eu y el 76.7% del Y producido

Elemento	Concentración (mg kg ⁻¹)
Cerio (Ce)	43,0
Lantano (La)	20,0
Neodimio (Nd)	20,0
Ytrio (Y)	19,0
Escandio (Sc)	21,9
Praseodimio (Pr)	4,9
Samario (Sm)	3,9
Gadolinio (Gd)	3,7
Disproσιο (Dy)	3,6
Erbio (Er)	2,1
Yterbio (Yb)	1,9
Europio (Eu)	1,1
Holmio (Ho)	0,77
Terbio (Tb)	0,6
Lutecio (Lu)	0,3
Tulio (Tm)	0,28
Prometio (Pm)	10 ⁻¹⁸

Tabla 1: Composición Total de los lantánidos en la corteza terrestre. Adaptado de “Composition of the continental crust”, (p.43) por R.L. Rudnick y S.Gao (2014), *Treatise on Geochemistry*, Vol. 4. Copyright ©2014 Elsevier Ltd. Todos los derechos reservados.

ha sido destinado en la fabricación de fosforos (Tan, Li, y Zeng, 2015).

1.7.2. Contracción lantánida

Las propiedades de los elementos lantánidos sugieren que son un subgrupo de elementos pertenecientes al grupo III. Luego del Sc e Y, los electrones se adicionan a los niveles $3d$ y $4d$, respectivamente, dando lugar a las primera y segunda serie de elementos de transición. De esta manera, se esperaría que después del lantano los electrones se adicionen al nivel $5d$; sin embargo, los orbitales $4f$ tienen una energía menor que los orbitales $5d$, por lo que los electrones llenan primero estos orbitales que se encuentran bien apantallados (Figura 7). Ya que existen 7 orbitales f , cada uno con capacidad para 2 electrones, pueden acomodarse 14 electrones, en el subnivel $4f$ antes de llenarse el subnivel $5d$. Sea la configuración fundamental $4f^n 5d^1 6s^2$ o $4f^{n+1} 6s^2$, las diferencias en energía son demasiado pequeñas para alterar muchas propiedades químicas (A. Cotton y Geoffrey, 1984).

El tamaño de los radios atómicos e iónicos está determinado por la carga nuclear y por la ocupación en los niveles electrónicos. Debido a esto, los radios atómicos se incrementan según el número atómico. Sin embargo, para la serie lantánida de La a Lu, hay una disminu-

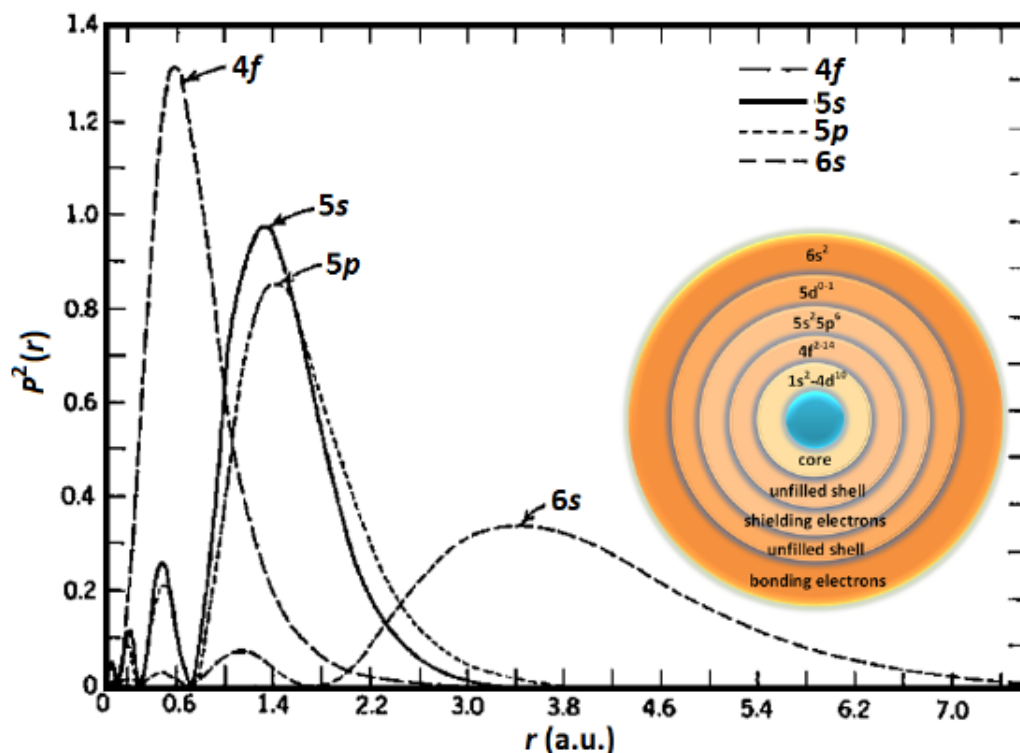


Figura 7: Cuadrado de la función de onda radial para los niveles de energía $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ de Hartree-Foc calculados para el Gd. La imagen insertada muestra el nivel $4f$ dentro de los otros niveles. Reproducido de “Localized surface plasmon resonances of noble metal nanoparticles and their interaction with rare earth ions”, de V.Rivera, F. Fabio y E.Marega (2012), *Plasmonic Principles and applications*, disponible en <https://www.intechopen.com/books/plasmonics-principles-and-applications/localized-surface-plasmon-resonances-noble-metal-nanoparticle-interaction-with-rare-earth-ions>. © 3.0

ción de los radios atómicos (figura 8), como de los radios iónicos (figura 9), ya que a pesar del incremento del número atómico, la adición de electrones a los orbitales $4f$ apantallados no puede compensar el efecto del incremento de la carga nuclear (Moeller, 1973).

Las tres primeras entalpías de ionización de los elementos lantánidos son bajas, por lo que tanto en el estado sólido como en soluciones acuosas los lantánidos se encuentran en estado trivalente (Bushby, 2001), a excepción del Ce, Pr y Tb que pueden presentarse como tetravalentes, y el Eu, Sm e Yb como divalentes. Estas diferencias en estados de oxidación encontradas en el Eu y el Yb se explican por la tendencia que existe en la contracción iónica de estos lantánidos. A su vez, los metales de estos elementos tienen notablemente menores densidades, menores puntos de fusión y menores energías de sublimación que los elementos adyacentes (Heslop y Jones, 1976). El comportamiento químico de los lantánidos es muy similar en toda la serie, y las ligeras variaciones se atribuyen a su número atómico y radio iónico, el cual se relaciona inversamente, al igual que la relación entre el número atómico y la basicidad (Orhanovic, Pokric, Füredi, y Branica, 1966).

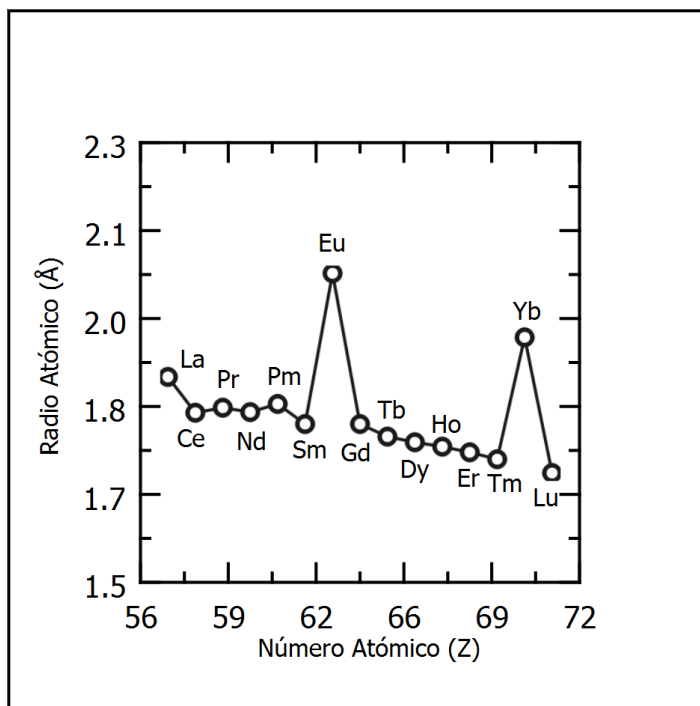


Figura 8: Radios atómicos de los elementos Lantánidos. Adaptado de *The chemistry of the Lanthanides*, por T. Moeller (1973), "The Lanthanides" (p.6). Copyright ©1973 Pergamon Press, Publicado por Elsevier Ltd. Todos los derechos reservados.

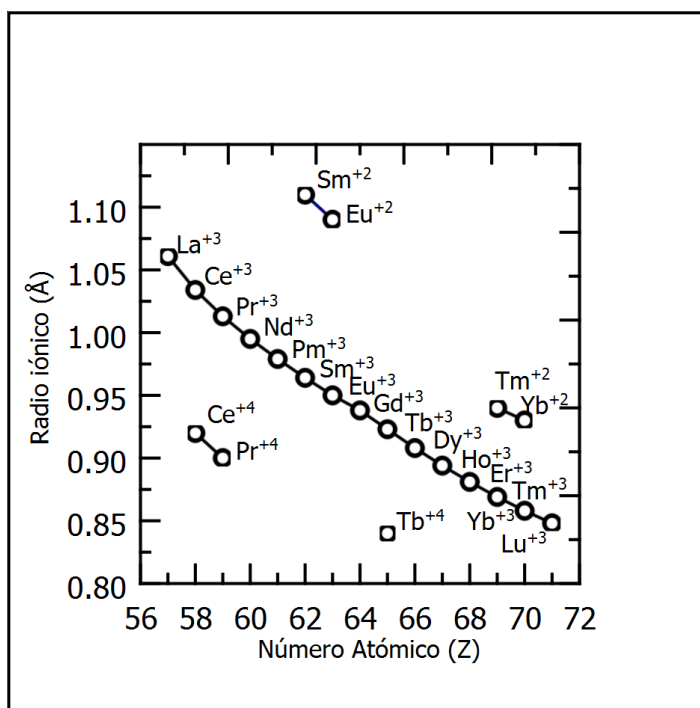


Figura 9: Radios iónicos de los iones lantánidos. Adaptado de *The chemistry of the Lanthanides*, por T. Moeller (1973), "The Lanthanides" (p.6), Copyright ©1973 Pergamon Press, Publicado por Elsevier Ltd. Todos los derechos reservados.

El potencial electrónico efectivo está definido como la suma de la fuerza centrípeta y el potencial de Coulomb:

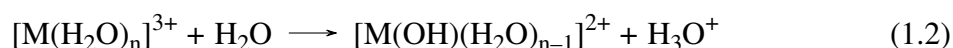
$$V_{eff} = -\frac{Z_{eff}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (1.1)$$

Para un orbital $4f$ el número cuántico momento angular l es grande, por lo que se tiene un potencial centrífugo grande, que tiende a mantener el electrón lejos del núcleo.

Una carga efectiva grande también contribuye a una elevada atracción coulombica.

1.7.3. Formación de complejos de los elementos lantánidos

Los elementos lantánidos forman aquaiones en ausencia de ligandos fuertes (Leskelä y Niinistö, 1987) con número de coordinación superiores a 6, como se puede observar en la figura 10. El 60% de las estructuras identificadas de compuestos iónicos tienen número de coordinación entre 8 y 9 (Prodius y Mudring, 2016). En ausencia de efectos estéricos, los lantánidos más ligeros forman aquaiones con número de coordinación 9 y los más pesados número de coordinación 8, debido a la repulsión entre ligandos al disminuir el radio iónico. Asimismo, esta repulsión entre ligandos hace que estos se dispongan alrededor del ion central de forma esférica (Cahill y cols., 2007), adoptando principalmente geometrías antiprismática cuadrada (Harrowfield, 2003) o dodecaedrica. El único lantánido que tiene número de coordinación 6 es el Escandio, porque presenta el menor radio iónico entre los lantánidos (Thompson, 1979). En la figura 11 puede verse las distintas geometrías de los complejos lantánidos. Cabe mencionar que los complejos iónicos que forman los elementos lantánidos son de naturaleza lábil, es decir, los ligandos pueden ser sustituidos por otros con mucha facilidad (S. Cotton, 2006). La descoordinación de complejos lantánidos de ligandos voluminosos ocurre a concentraciones bajas (Kadjane, Charbonnière, Camerel, Lainé, y Ziessel, 2008). Los complejos de elementos lantánidos se hidrolizan en agua:



La tendencia a la hidrólisis aumenta a medida que disminuye el radio iónico, lo que indica que el Lu^{+3} seguido del Yb^{+3} tiene la mayor tendencia a hidrolizarse. A diferencia de los iones actínidos +3 los elementos lantánidos +3 no forman complejos aniónicos (A. Cotton y Geoffrey, 1984). La geometría de los orbitales f impiden que estos se traslapen entre sí, tal como lo hacen los orbitales s , p y d . Es por esto que la interacción de los lantánidos con

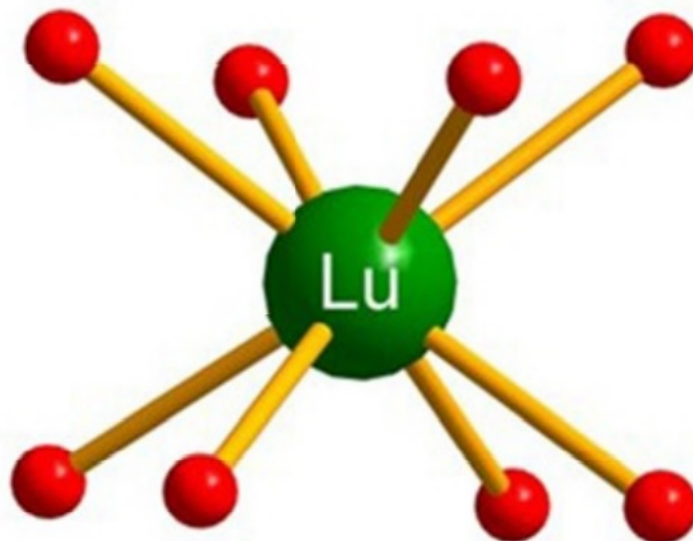


Figura 10: Aquaión con número de coordinación 8 de estructura antiprisma cuadrado (Las esferas rojas son moléculas de agua) Reproducido de “Coordination Chemistry in Rare Earths containing ionic liquids” (p.396) por D.Prodius y A.Mudring (2016), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, chapter 294*. Copyright ©2016 Elsevier B.V. Todos los derechos reservados.

los ligandos está dominada por interacciones electrostáticas (Thompson, 1979).

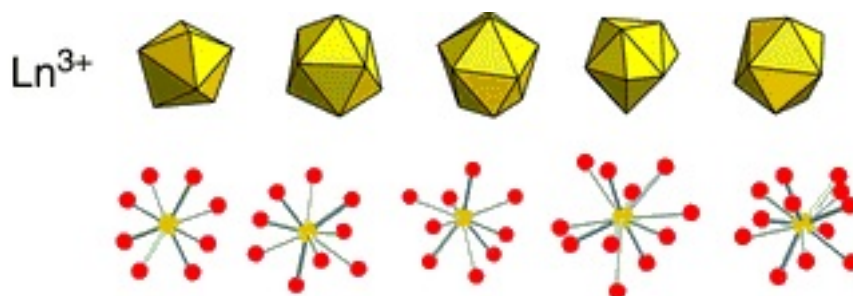


Figura 11: Geometrías de coordinación para los elementos lantánidos. Reproducido de “Ho- mo and Heterometallic coordination polymers from the f-elements” (p.16) de C.Cahill, D.deLil y M.Frisch (2007), *CrystEngComm* 9(1) (Cahill y cols., 2007). Copyright ©2007 con permiso de The Royal Society of Chemistry. Todos los derechos reservados.

Según la clasificación de Ahrland, los elementos lantánidos, por su tamaño pequeño y alta carga, están clasificados como aceptores de tipo A, y tienen afinidad con los ligandos del grupo VI en el orden $O \gg S > Se > Te$ (Arhrland, Chatt, y Davies, 1958). Más tarde, Pearson clasificó a lo aceptores del tipo A y ácidos de Lewis como “ácidos duros”, ya que presentan muy baja polarizabilidad (Pearson, 1963).

Debido a la naturaleza electrostática de los enlaces formados por los elementos lantánidos, los mejores ligandos son los que tienen al oxígeno con carga aniónica, como los ácidos carboxílicos e hidrocarboxílicos y los compuestos carbonílicos. Según Thompson, otros ligandos de oxígeno donde la carga es neutra, como los alcoholes, éteres y cetonas, no tienden a formar complejos estables (Thompson, 1979). Sin embargo, Walton considera al grupo hidroxilo como un formador de complejos universal en virtud de su momento dipolar y electrones no compartidos, compitiendo con las moléculas de agua. (Walton, 1970).

Los ácidos carboxílicos han sido ampliamente estudiados en las separaciones por intercambio iónico. La molécula de ácido cítrico tiene un grupo hidroxilo en posición $-\alpha$, y tres grupos carboxilo, uno en posición $-\alpha$ y dos en posición $-\beta$, y contiene al menos siete sitios potenciales en donde el donador O^- puede coordinar iones metálicos (Zabizak y cols., 2018). Se cree que, en estado sólido, los complejos son especies hidratadas complejas en las que el anión carboxilato puede puentear dos iones metálicos. Los ligandos polidentados se unen a un solo ion metálico (Thompson, 1979). El ion fluoruro también es un buen ligando no oxigenado, ya que logra competir con las moléculas de agua y entrar en la primera esfera de coordinación del catión en soluciones acuosas (Leskelä y Niinistö, 1986)

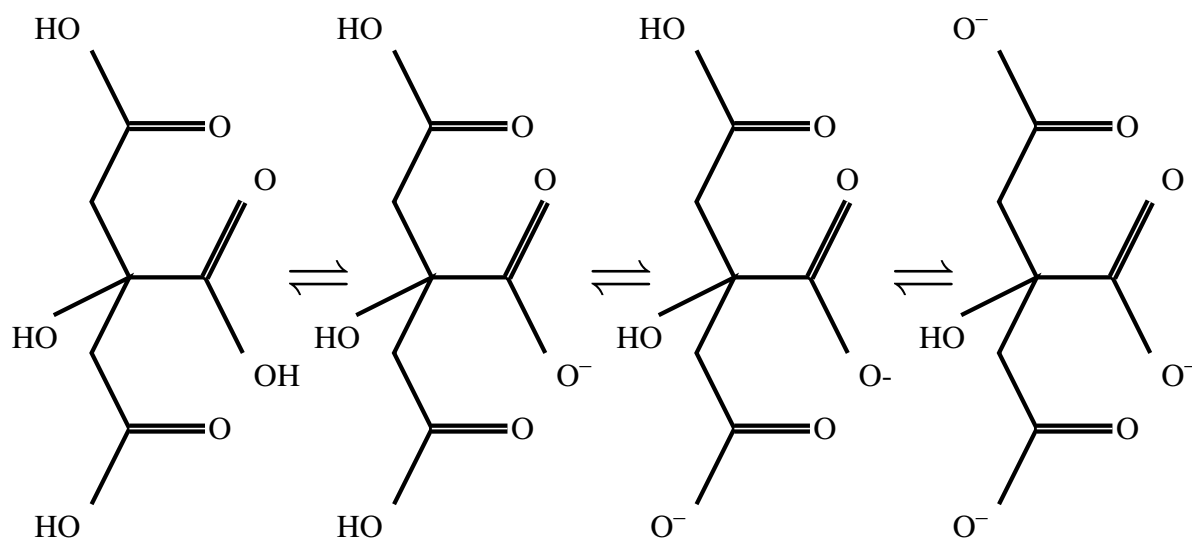
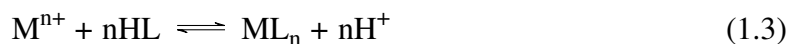


Figura 12: Disociación del ácido cítrico. ©

1.7.4. Interacciones ion-ligando

Efecto del pH en la reacción ion-ligando

La reacción de equilibrio que gobierna la interacción entre un ion metálico y un ligando viene dada por la siguiente ecuación 1.3:



En donde:

M^{n+} = ion metálico L = ion ligando

La constante de extracción de la reacción 1.3 puede expresarse como:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HL]^n} \quad (1.4)$$

Considerando E como el coeficiente de distribución, puede reordenarse la ecuación 1.4 como:

$$K_{ex} = E \left(\frac{[H^+]^n}{[HL]^n} \right) \quad (1.5)$$

$$\log E = \log K_{ex} + n\text{pH} + n \log[HL]^n \quad (1.6)$$

La ecuación 1.6 es la ecuación de una línea recta con pendiente n e intercepto en $\log K_{ex} + n \log[HL]^n$. Con la ecuación anterior se deduce que si la concentración del agente quelante es constante, el coeficiente de distribución dependerá del pH (Chauhan, Pant, y Nigam, 2015).

Las especies parcialmente neutralizadas tienen la capacidad de actuar como ligandos (Fitch y Russel, 1950). Por esta razón el ácido cítrico no disociado es incapaz de formar complejos. A diferentes pH hay variación en las especies del ligando, tal como lo indica la figura 13. Esta figura muestra el aumento progresivo de una especie a medida que aumenta el pH con la consecuente disminución en la concentración de la especie conjugada, dando lugar a curvas de forma sinusoidal. Es por esto que este tipo de gráficas se representan colocando escalas de % en el eje de las ordenadas. A pH ligeramente ácidos, se forman complejos de la forma $M(\text{HCitH}_2)_3$, mientras que en soluciones neutras o ligeramente alcalinas se forman complejos de la forma $M(\text{HCit})$. Los protones que se disocian corresponden a los de los grupos carboxílicos. La pérdida del protón del grupo hidroxilo se da a pH muy alcalinos. A pH mayores a 10 se logra la completa desprotonación del ion citrato (Heller y cols., 2012). La existencia de estos complejos ha sido corroborada mediante la espectroscopía infrarroja, viendo la desaparición de las señales de los estiramientos de los grupos carbonilo (Zabiszak y cols., 2018) y mediante Resonancia Magnética Nuclear (NMR) (Tamain y cols., 2020).

Los ácidos carboxílicos se disocian en el agua para dar un protón y un ion carboxilato.

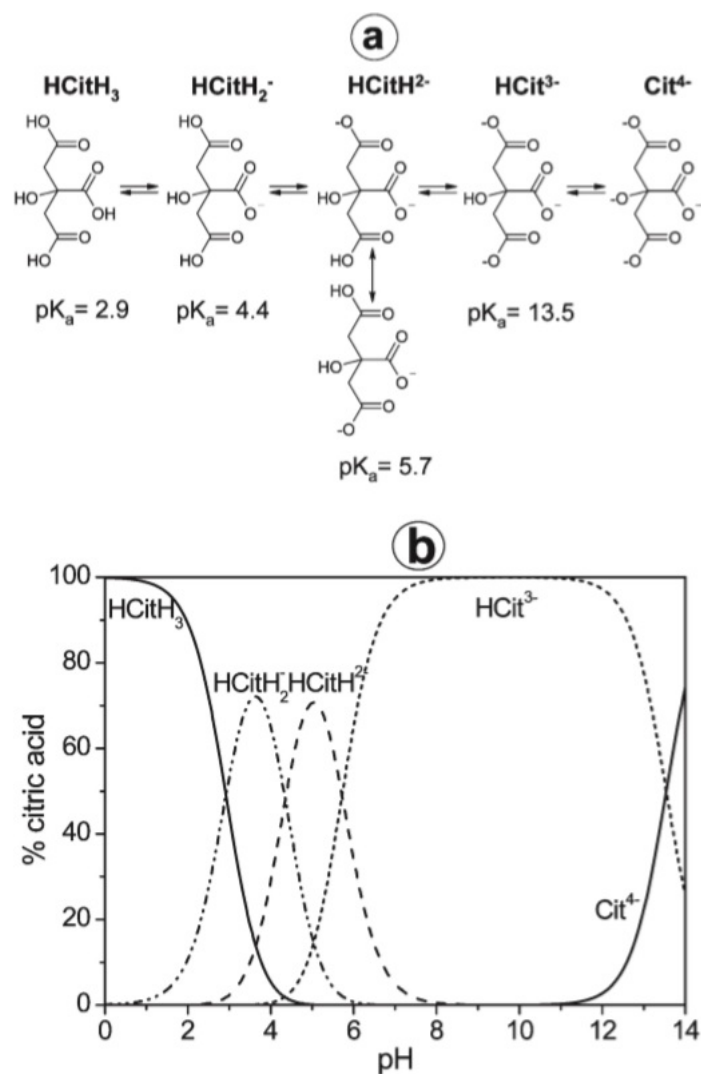


Figura 13: Especies del ion ligando del ácido cítrico a distintos pH. Reproducido con permiso de “Curium (III) citrate speciation in biological systems: a europium (III) assisted spectroscopic and quantum chemical study” (p.13970), por A.Heller, A. Barkleit, H. Foerstendorf, S.Tsushima, K.Heim, G. Bernhard. (2012) *Dalton Transactions*,41. Copyright ©2012 Royal Society of Chemistry. Todos los derechos reservados.

Las mediciones de los enlaces han determinado que la longitud de ambos enlaces C-O del ion carboxilato son de la misma longitud en un rango entre el enlace simple y el enlace doble. La ruptura del enlace O-H reparte la carga negativa del oxígeno por igual sobre los dos átomos de oxígeno del ion carboxilato, a diferencia de la disociación del alcohol en la que la carga negativa está en un átomo de oxígeno. La carga deslocalizada hace que el ion carboxilato sea más estable que el ion alcóxido, lo que explica por qué el ion carboxilato es más ácido que el alcóxido y por qué el grupo hidroxilo no participa en la formación de complejos con los lantánidos a pH muy ácidos (Wade, 1995; Fox y Whitesell, 2000).

Los híbridos de resonancia de los carboxilatos tienen la geometría plana trigonal, ya que tienen tres orbitales *p* traslapándose tal como se muestra en la figura 14:

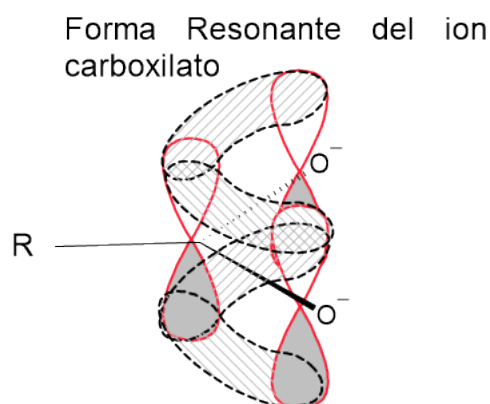


Figura 14: Orbitales *p* paralelos en el ion carboxilato que forma una estructura resonante, formando una estructura plana con los orbitales *p* traslapándose y compartiendo la carga negativa entre los dos átomos de oxígeno. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.

Como se observa en la figura 15, usando como agente acomplexante al ácido α -HIBA, para los elementos Yb, Er y Ho, a pH 2,5 se observa una mejor separación, marcada por el tiempo de retención. A pH superiores, no hay separación de los mismos. Para los lantánidos más ligeros, Gd, Nd, Sm, Pr y La, la máxima separación también se da a pH cercanos a 3,0. Se observa en la misma figura que el grado de separación disminuye cuando los números atómicos de los elementos son más cercanos (Garcia-Valls y cols., 2001).

Efecto de la concentración del agente acomplexante

La separación de los elementos lantánidos en la resina catiónica mediante elución con HCl, HNO₃, HBr ó H₂SO₄ no es posible debido a las similitudes entre los coeficientes de distribución ϕ_0 de los lantánidos adyacentes. En la presencia de un agente acomplexante H_vL que forma un complejo neutro o cargado negativamente del tipo ML_n, la ratio de distribución ϕ entre la resina y la fase acuosa se expresa como:

$$\phi = \frac{[MR_3]}{[M][ML_n]} = \frac{\phi_0}{1 + \beta_n [L]^n} \quad (1.7)$$

Donde β_n es la constante de estabilidad de los complejos ML_n y [L] es la concentración de equilibrio del agente acomplexante o ligando. Por tanto, la cantidad de lantánido en la resina disminuye con incremento de la constante de estabilidad o la concentración del agente acomplexante (Starý, 1966). La estabilidad de los complejos de los elementos lantánidos con

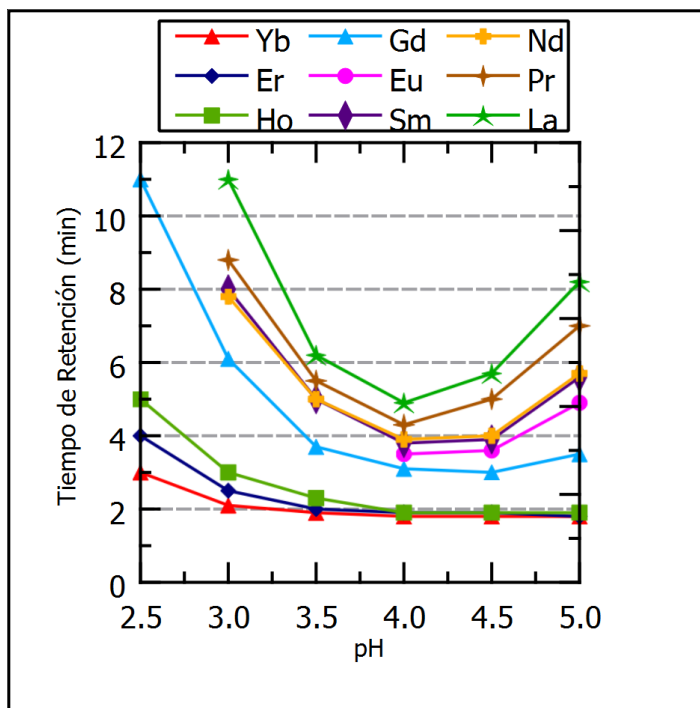


Figura 15: Influencia del pH en la fase móvil sobre la retención de elementos lantánidos. El flujo fue de 0,75 ml/mín y la concentración de HIBA fue de 0,080 mol⁻¹. Adaptado de “Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column” (p.252) por (Garcia-Valls y cols., 2001), *Analytica Chimica Acta*,439. Copyright ©2001 Elsevier Science B.V. Todos los derechos reservados.

el ligando aumenta con el número atómico debido al incremento de la energía electrostática como resultado de la reducción del radio iónico (Bautista, 1995).

El factor de separación para el sistema Lu/Yb puede ser escrito según la ecuación 1.8:

$$S_{Lu}^{Yb} = \frac{\phi_{Yb}}{\phi_{Lu}} = \frac{\phi_{0,Yb}(1 + \beta_{3,Lu}[L]^3)}{\phi_{0,Lu}(1 + \beta_{3,Yb}[L]^3)} \quad (1.8)$$

En una primera aproximación el factor de separación es determinado por la ratio de la constante de estabilidad del Yb y Lu ($\frac{\phi_{Yb}}{\phi_{Lu}} \gg 1$ y $\beta_3[L]^3 \gg 1$).

En la figura 16 se observa el efecto de la concentración del ligando α -HIBA a pH constante de 5,00. Se puede deducir de que a tiempos de retención más cercanos hay una menor diferencia entre las constantes de estabilidad de los complejos formados. La mayor separación se consigue a menores concentraciones (50 mM). Para los elementos lantánidos más pesados y con números atómicos más cercanos como Er e Yb, no se consigue la separación a ninguna concentración evaluada (Garcia-Valls y cols., 2001).

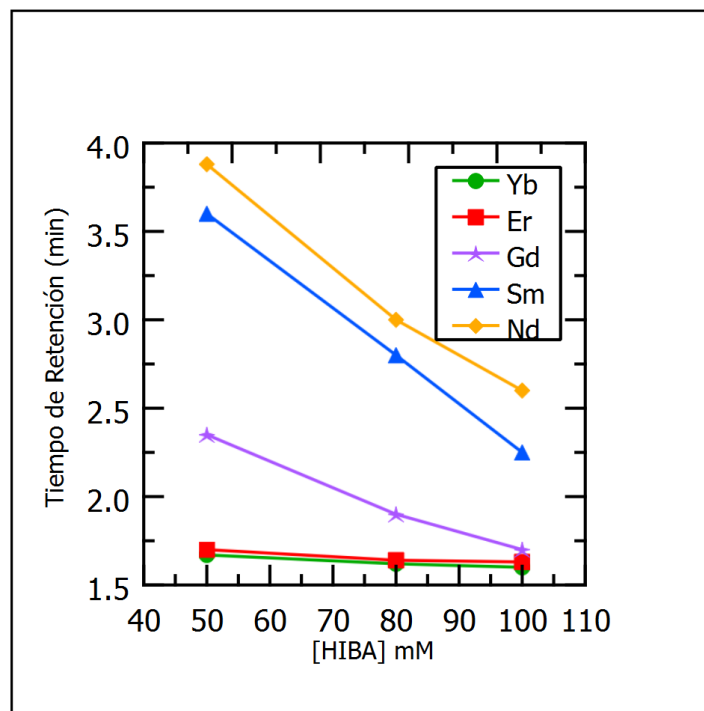


Figura 16: Influencia de la concentración de HIBA en la fase móvil sobre el tiempo de retención de diferentes lantánidos. El flujo fue de 0,75 ml/mín y el pH de 5,00. Adaptado de “Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column” (p.252) por (Garcia-Valls y cols., 2001), *Analytica Chimica Acta*,439. Copyright ©2001 Elsevier Science B.V. Todos los derechos reservados.

1.7.5. Separación de elementos lantánidos por intercambio iónico

La separación por intercambio iónico es el método más adecuado para la separación de elementos lantánidos a pequeña escala y cuando se desea alcanzar altas purzas, mientras la separación por solventes es más utilizada a gran escala (S. Cotton, 2006). La separación es llevada a cabo en una resina catiónica de poliestireno con grupos sulfónicos que se encuentran en la forma H^+ o NH_4^+ , los cuales serán intercambiados por los iones Ln^{3+} . En el caso de iones que presenten la misma carga, la afinidad con la resina catiónica dependerá del tamaño del ion y de su grado de hidratación. La elución de los iones trivalentes se lleva a cabo por medio de un agente acomplejante. La elución individual de lantánidos con ácidos fuertes como HCl, HNO_3 , HBr ó H_2SO_4 no es posible, pero se utiliza para concentrar grupos de lantánidos y eliminar los efectos de matriz, en técnicas analíticas donde el efecto matriz es importante (Fariñas y cols., 1995). El orden de elución sigue el número atómico de los elementos de manera inversa, ya que la afinidad por la resina disminuye con el radio del ion

hidratado. Los coeficientes de distribución de lantánidos adyacentes entre un buffer citrato y la resina Amberlite IR-1 difieren por un factor de 2. Según Heslop y Jones, el eluyente es más eficiente a baja concentración y pH elevado (Heslop y Jones, 1976). Este es un hecho que se va a comprobar en el presente trabajo.

La adición de solventes orgánicos como la acetona o el dioxano mejoran la elución de los iones de la resina (Starý, 1966).

Efecto de la fuerza iónica de la resina

La fuerza iónica de la resina también es importante en el coeficiente de distribución entre la resina y la fase acuosa. La reacción entre el metal y una resina catiónica tiene la forma de la ecuación 1.9:



La constante cinética de la reacción 1.10 está dada por la ecuación:

$$K_c = \frac{[MR_3][NH_4]^3}{[M^{+3}][NH_4R]^3} = \phi_0 \frac{[NH_4]^3}{[NH_4R]^3} \quad (1.10)$$

El coeficiente de distribución ϕ_0 disminuye a la tercera potencia de la concentración de amoníaco. La transferencia de iones a la resina es mejor en una solución de baja fuerza iónica (Starý, 1966).

1.7.6. Cromatografía de intercambio iónico

Mayer y Tompkin adaptaron en 1979 la teoría de platos a la cromatografía de intercambio iónico haciendo tres asunciones (Powell, 1979):

1. Una columna de intercambio iónico puede ser considerada como un apilamiento de compartimientos hipotéticos, de longitud uniforme, siendo cada uno un plato teórico efectivo.
2. La concentración de soluto en la superficie del intercambiador y en la interfase líquida son uniformes y se encuentran en equilibrio dentro de los confines de un plato teórico.

3. El coeficiente de distribución de los cationes en la columna puede considerarse constante.

La concentración de un componente en la columna se puede representar según la ecuación:

$$\log c = \log c^* - 0,217 \frac{N'(v^* - v)^2}{v v^*} \quad (1.11)$$

Donde:

c^* = Máxima concentración del analito en el efluente (meq/ml)

$$c^* = \left(\frac{m}{v^*}\right) \left(\frac{N'}{2\pi}\right)^{1/2}$$

v = Volumen de efluente a la concentración de c .

v^* = Volumen a la máxima concentración.

$N' = 1/2(N - N_0)$ = Número de platos teóricos del centro hasta el fondo de la columna.

m = Cantidad de analito cargada (meq)

El número de platos puede ser calculado de manera experimental con la ecuación 1.12:

$$N = \frac{L}{h} = 2\pi \left(\frac{c^* v^*}{m}\right)^2 = 8 \left(\frac{v^*}{w}\right)^2 \quad (1.12)$$

Donde:

L = Longitud del lecho

h = Altura del plato teórico

w = ancho de banda (ml)

$c = c^*/e = 0,368c^*$, es decir, el ancho de banda medio

El factor de separación se expresa según la ecuación 1.13 (Karol, 1973):

$$\alpha_B^A = \frac{K_{dA}}{K_{dB}} = \frac{(v_B^* - v_0)}{(v_A^* - v_0)} \cong \frac{v^*}{v_A^*} \quad (1.13)$$

donde v_0 es el volumen de espacio vacío en la columna.

La resolución de dos picos vecinos es definida como el cociente de la diferencia de dos

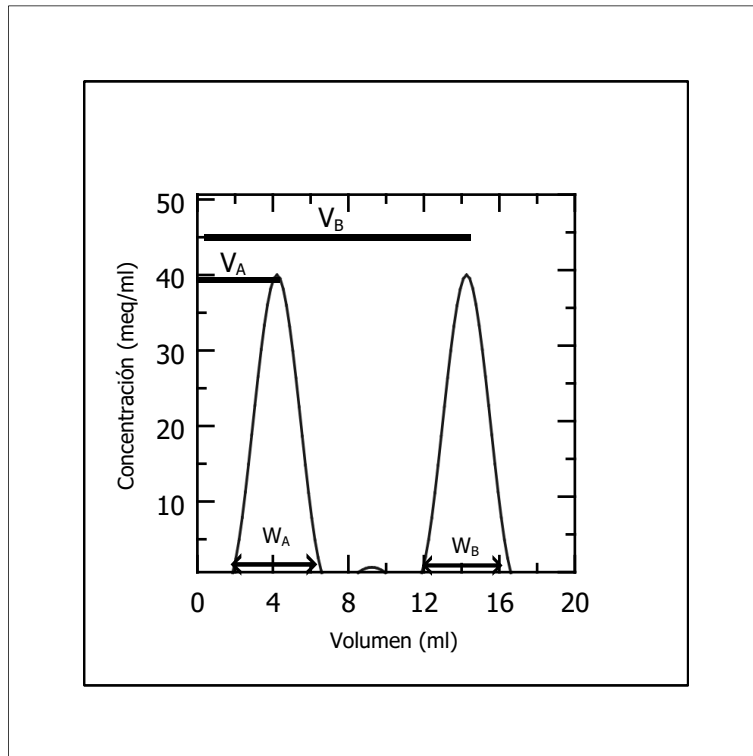


Figura 17: Cálculo de la resolución. (S)

máximos de pico (expresado en volumen) y el promedio aritmético de sus respectivos anchos de pico. La expresión que relaciona estos conceptos está dada por la ecuación 1.14 (Britannica, 2021).

$$R = \frac{v_B^* - v_A^*}{\frac{w_A + w_B}{2}} = \frac{2(v_B^* - v_A^*)}{w_A + w_B} \quad (1.14)$$

Fase Estacionaria

Está conformada por polímeros orgánicos, conocidos como resinas. Estas resinas son un material insoluble que contiene iones lábiles, como H^+ , Na^+ o NH_4^+ , capaces de intercambiarse con los iones del medio sin cambiar su estructura física. Durante el intercambio se conserva la electroneutralidad, es decir, por cada ion lantánido trivalente retenido, la resina libera 3 cationes monovalentes. Las resinas más comunes son las de poli(estireno-co-divinilbenceno), que consiste en una matriz de poliestireno con enlaces cruzados de divinilbenceno (DVB) (ver figura 18). La proporción de DVB añadida normalmente varía de 1% a 20% y determina el grado de entrecruzamiento y así la porosidad aparente en la estructura interna de la resina resultante. Los sitios activos de la resina en donde ocurre el intercambio iónico son los grupos sulfónicos, ubicados tanto en la superficie como en el interior de los poros. Estos gru-

pos funcionales son obtenidos mediante la reacción con ácido sulfúrico concentrado en un proceso posterior al del entrecruzamiento (K. Nash y Jensen, 2000). La capacidad de intercambio de estas resinas varía entre 0,005 - 0,01 meq/g. La resina Dowex®50WX8 pertenece a este tipo de fase estacionaria y es un intercambiador catiónico fuerte porque sus sitios activos están completamente ionizados o disociados, estando disponibles para el intercambio. En la tabla 2 se muestran las propiedades de la resina Dowex®50WX8.

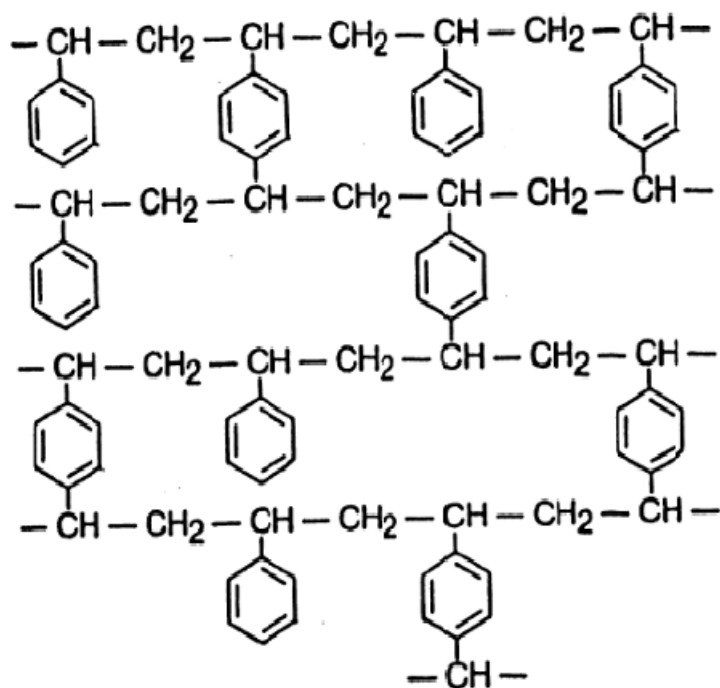
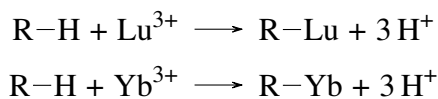


Figura 18: Estructura de la resina Dowex Poli estireno divinil benceno. Reproducido de “Inverse gas chromatographic characterization of Porapak Q as an extractant of pollutants from aqueous media” (p.374) por N. Moustafa y D.El-Desouki (2009) *Chemical Papers* 63(3). © 3.0

Tabla 2: Propiedades de la resina Dowex ®50W-X8, the Dow Chemical Company. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-1x2-50-100-LL.pdf>

Forma	Tamaño de malla	Contenido de Humedad	Capacidad de Intercambio	% de entrecruzamiento
H ⁺	200-400	53	Húmeda: 1,7 meq/ml Seca: 4,8 meq/ml	8

Las reacciones que se llevan a cabo en la columna son las siguientes:



Las resina de tipo aniónico también pueden ser usadas para separar elementos lantánidos cuando estos ya se encuentran unidos al ligando formando iones negativos. Resinas mixtas han resultado satisfactorias en la separación de Lu^{+3} e Yb^{+3} usando ácido láctico como agente acomplejante (Yamabe y Hayashi, 1973).

Eluyente

El eluyente es el encargado de retirar de la fase estacionaria al elemento de interés por medio de afinidades eluyente-analito superiores a la afinidad entre el analito y la fase estacionaria. Los agentes acomplejantes usados como eluyentes forman complejos con el ion metálico con diferentes constantes de estabilidad. Dependiendo de la estabilidad entre el eluyente y el elemento lantánido, el eluyente empuja a estos últimos a diferentes velocidades como si fuera un émbolo (Fritz, 2004). La separación de tierras raras sin la introducción de un agente acomplejante no es posible debido a las pequeñas diferencias en los valores de los coeficientes de separación. Los ácidos empleados para la elución son ácidos amino policarboxílicos (EDTA, NTA, HEDTA, DTPA, CDTA); ácidos carboxílicos (acético, maléico, malónico, ftálico); hidroxilácidos (α -Hidroxibutírico, cítrico, láctico); ketoácidos (piruvírico), aldehídoácidos (glicoxílico), tioácidos (tiodiglicólico), ácidos fosfónicos (HEDP); etc. (Kołodynska y Hubicki, 2012). El proceso de complejación depende fuertemente del pH.

Cuando los elementos lantánidos son cargados a la columna, estos permanecen en la parte superior, extendiéndose un poco a lo largo de ella. Al agregar el eluyente, ocurre otro intercambio en la resina y los iones lantánidos se desplazan una longitud igual a la zona de muestra ya acomplejados a lo largo de la columna hasta alcanzar un equilibrio, luego del cual se empiezan a separar de manera individual respecto a su constante de estabilidad con el eluyente (Fritz, 2004).

Selectividad

Es la ratio entre los tiempos de retención de 2 señales distintas. Si $\alpha=1$ no hay diferencia termodinámica entre los dos componentes bajo las condiciones cromatográficas establecidas (Britannica, 2021). Está definida mediante la ecuación 1.15

$$\alpha = \frac{t_{ms2} - t_m}{t_{ms1} - t_m} \quad (1.15)$$

Altura de Plato

La ecuación 1.16 describe la altura de un plato teórico. A lo largo de la columna los iones se absorben y desabsorben de la columna varias veces, por lo que se recomienda que la relación entre la altura y el diámetro de la columna sea un número grande para que sea más eficiente la separación (Kosynkin y cols., 2017). Un número grande no significa que a mayor altura del lecho se va a separar mejor, pues hay un límite en el cual no habrá mayor separación cuando se incrementa el volumen de la resina (F. H. Spedding, Fulmer, Powell, y Butler, 1950).

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.16)$$

1.7.7. Técnicas de análisis para la identificación de elementos lantánidos

Las técnicas más usadas para la identificación de elementos lantánidos son la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), la espectrofotometría, la fotometría de llama, la fotometría de absorción atómica, la fluorescencia de rayos X (FRX) y el análisis por activación (AAN) (Moeller, 1973). Los métodos clásicos, incluidos la gravimetría, la complexometría y la colorimetría son típicamente no selectivos, siendo generalmente usados en la determinación total de tierras raras (Kumar, 1994).

La espectrometría de masas y el análisis por activación son técnicas que proporcionan datos analíticos muy exactos, pero no son ampliamente utilizados debido a su elevado costo. La espectrometría de emisión es aplicada para detectar elementos en pequeñas cantidades y no es adecuada para analizar elementos lantánidos puros. Estas tres técnicas requieren también de un avanzado conocimiento por parte del analista, ya que los resultados son difíciles de interpretar. La fotometría de llama y la absorción atómica son excelentes opciones para la determinación cuantitativa, pero la complejidad de los espectros limita la identificación de un solo elemento en presencia de otros (Moeller, 1973).

Fluorescencia de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta y alta energía generadas por las transiciones electrónicas en los átomos. Esta radiación ofrece muchas utilidades para fines analíticos, siendo su principal ventaja que es una técnica no destructiva. La fluorescencia de Rayos X permite identificar elementos en presencia de otros y en cualquier matriz (Khandpur, 2015).

Los rayos X pueden ser generados en un tubo de rayos X. Estos consisten en un cátodo (emisor de electrones) y un ánodo, que es un metal (Mo, Cu, Fe, Cr) en el cual van a impactar los electrones acelerados a un voltaje elevado. Si se produce la energía suficiente para arrancar un electrón de la capa interna del átomo del cual está constituido el material del ánodo, el lugar en donde se encontraba este electrón es rápidamente llenado por otro electrón de alguna capa externa, liberando un fotón de radiación X, cuya longitud de onda depende de los niveles energéticos y, por consiguiente, es característica del material por el que está compuesto el ánodo (Khandpur, 2015). Esta técnica puede ser usada para determinar concentraciones de todos los elementos por encima del Flúor en la tabla periódica (IAEA, 1970).

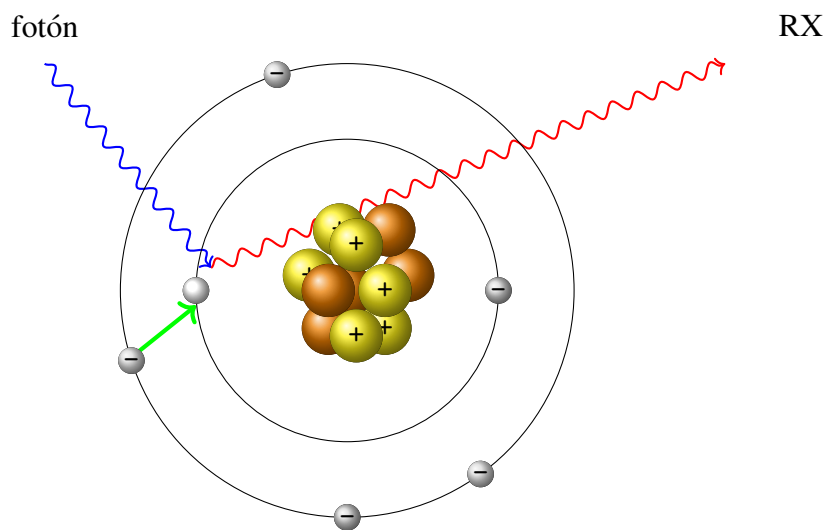


Figura 19: Generación de Rayos X en el electrón Adaptado de “Draw Bohr atomic model with electron shells in $\text{T}_\text{E}\text{X}$?” por G. Medina (2012), (<https://tex.stackexchange.com/questions/73410/draw-bohr-atomic-model-with-electron-shells-in-tex>)©Stack Exchange. ©3.0

Los tubos de Rayos X tienen por inconveniente consumir gran cantidad de energía. Las fuentes radioactivas son otra manera de generar rayos X sin consumir energía y además son muy compactas, aunque su uso ya es anticuado. Cuando un isótopo inestable decae, se produce una radiación capaz de excitar a otro elemento. A pesar de que estos elementos

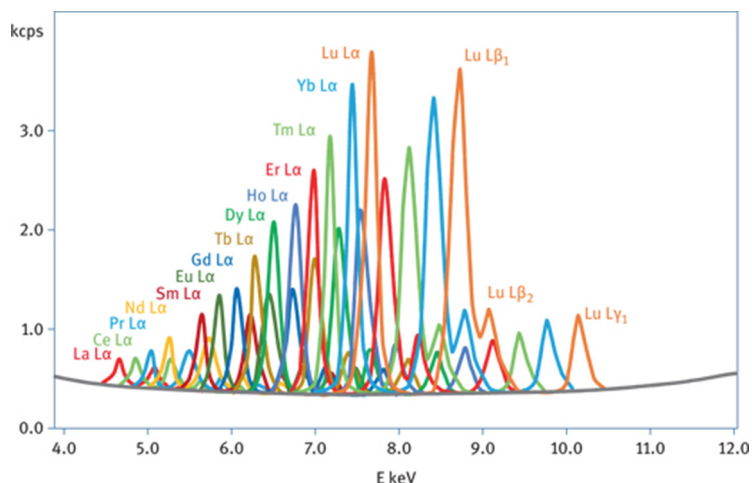


Figura 20: Espectro FRX de muestras de tierras raras a $100 \mu\text{g g}^{-1}$ con tubo de W y filtro secundario de Mo que muestra traslape entre las líneas. Reproducido de “Use of X-Ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements” (p.10) por R. Schramm (2016), *Physical Sciences Reviews*. 20160061. Disponible en <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>. Copyright ©2016 The Walter de Gruyter Berlin/Boston. 4.0

radioactivos pueden ser emisores alfa o beta, los preferiblemente usados son los que emiten fotones gamma del núcleo o rayos X de las capas atómicas (Jenkins, Gould, y Gedke, 1981).

Las fuentes radioactivas más usadas en Fluorescencia de rayos X son las de baja energía (4 - 60 keV) pueden ser ^{55}Fe , ^{238}Pu , ^{109}Cd , ^{125}I , ^{210}Pb y ^{241}Am y presentan bajo riesgo radiológico. La fuente de ^{109}Cd emite radiación gamma por medio de captura electrónica (IAEA, 1970). En la figura 21 se pueden ver dos espectros obtenidos con fuente de ^{241}Am de una muestra ambiental.

Los detectores de estado sólido de semiconductores como Si o Ge, dopados con Li fueron los más usados para la detección de la radiación X. En la actualidad son preferidos los detectores de Deriva de Silicio (SDD), los cuales ofrecen una mejor resolución y no necesitan de nitrógeno líquido para enfriarse.

1.7.8. Metodología

La presente investigación se realizará en los Laboratorios de Técnicas Analíticas Nucleares y de Espectrometría de Rayos X del Centro Nuclear Oscar Miró Quesada de la Guerra (RACSO) del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) ubicado en el distrito de Carabayllo, Lima.

El método de separación que se utilizará será el método de cromatografía de intercambio iónico con resina Dowex®50W-X8, como el descrito por Balasubramaniam (Balasubramaniam,

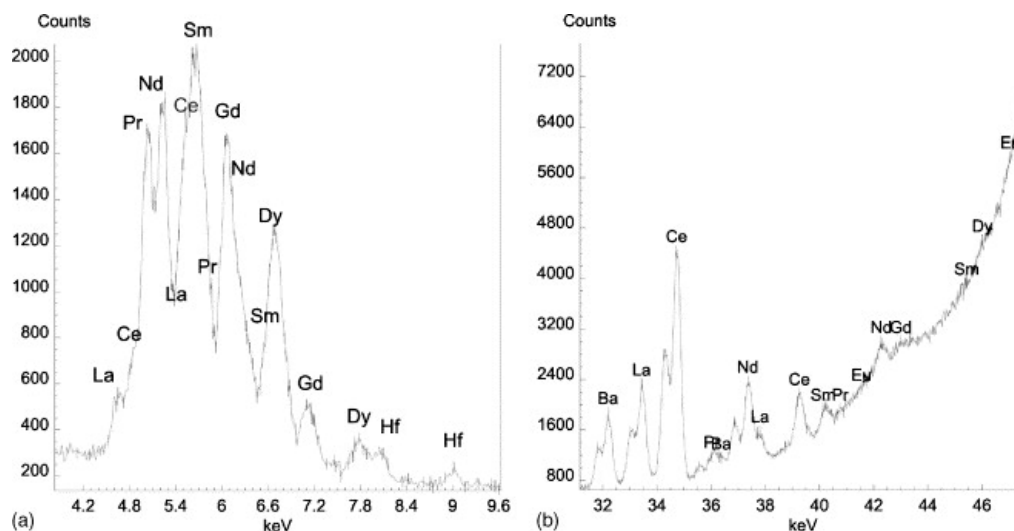


Figura 21: Espectros por fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva con fuente de Am-241 de muestra ambiental obtenidos luego de separación de matriz con DOWEX50W-X8. (a) Líneas L con energías comprendidas entre los 4.5-9 keV; y (b) Líneas K con energías comprendidas entre los 32-47 keV. Reproducido de “Determination of Lanthanides by source excited energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolydine dithiocarbamate (APDC)” (p.281) por V. Orescanin, L. Mikelic, V. Roje, S. Lulic (2006), *Analytica Chimica Acta* 570(2). Copyright ©2006 Elsevier B.V. Todos los derechos reservados.

1994). La separación se llevará a cabo a la temperatura de los mencionados ambientes acondicionados a 20°C. Las soluciones de Yb^{3+} y Lu^{3+} se obtendrán a partir de la disolución de sus respectivos óxidos en ácido clorhídrico a ebullición. Se pesarán 0,1140 g de Yb_2O_3 y 0,1141 g de Lu_2O_3 y se le agregará 50 ml de agua y 2 ml de HCl (ver figura 22). Para evitar que la etapa de alimentación de iones Lu^{3+} e Yb^{3+} a la columna tome mucho tiempo, se reducirán las soluciones a ebullición hasta un volumen de 10 ml en lo posible. Esta operación se realizará en una campana con extractor como se muestra en la figura 23.

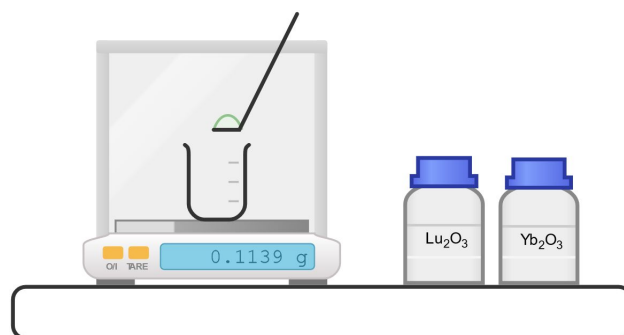


Figura 22: Pesado de Lu_2O_3 y Yb_2O_3 para disolución con ácido

Una vez que la resina se encuentre saturada con los iones Yb^{3+} y Lu^{3+} , se procederá a la elución con el ion citrato, para lo cual la solución buffer de ácido cítrico/citrato de sodio se cargará por la parte superior de la columna. Se colectarán volúmenes de 10 ml a los que

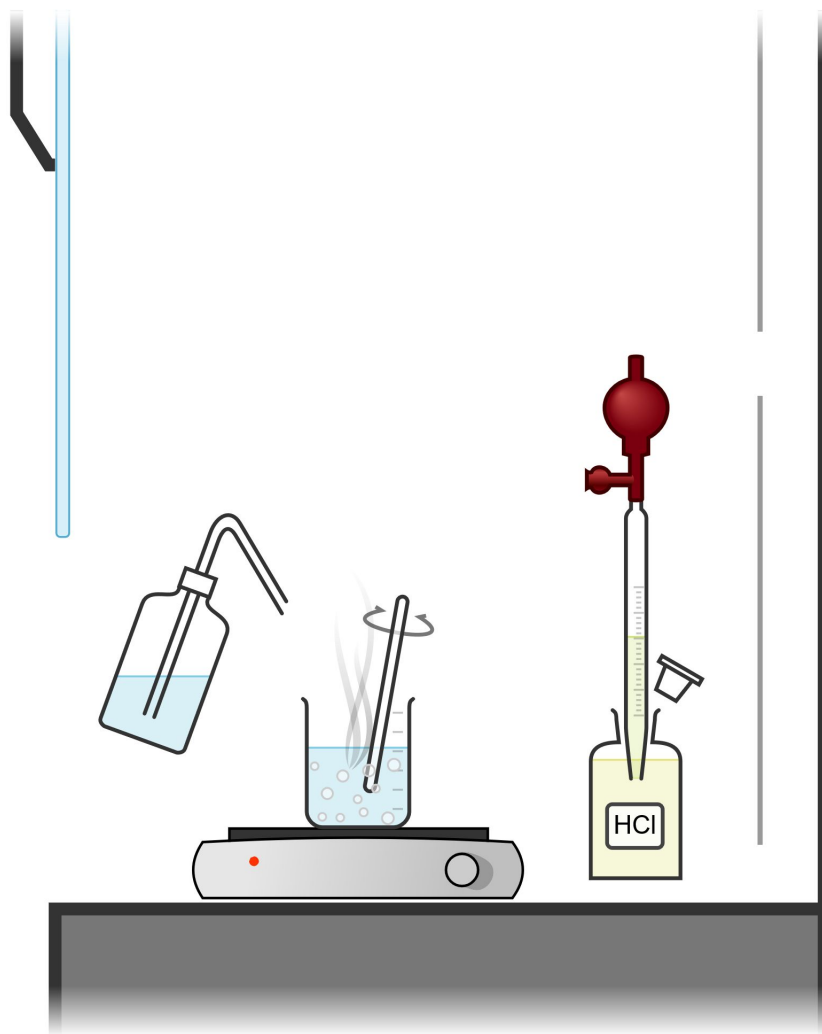


Figura 23: Disolución de los óxidos en solución ácida a ebullición. Se debe reducir lo más posible para que la etapa de alimentación a la columna no tome mucho tiempo.

se medirá el pH. Cuando el pH se incremente con un valor por encima de 2 se empezará a coleccionar cada 5 ml y de estas fracciones se tomará una alícuota de 200 μ l con una micropipeta (ver figura 24). Estos 200 μ l se colocarán en un papel de filtro de 7 cm de diámetro y se llevará a la estufa a 70 °C. Una vez seco el papel de filtro, se colocará sobre el detector de Si(Li) del equipo de Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva. La figura 25 es una representación gráfica de la metodología descrita.

Se ha seleccionado a la Fluorescencia de Rayos X como la técnica ideal para la detección de los elementos lantánidos de interés, debido a las ventajas y desventajas resumidas en la tabla 3 frente a otras técnicas analíticas. Este mismo método de detección fue validado en una publicación científica para la medición de La, Nd y Pr en la separación por Extracción por solventes de un mineral de monacita (V.Leenanupan y P.Kewsuwan, 1986).

El equipo de Fluorescencia de Rayos X que será usado para la detección de Lu e Yb

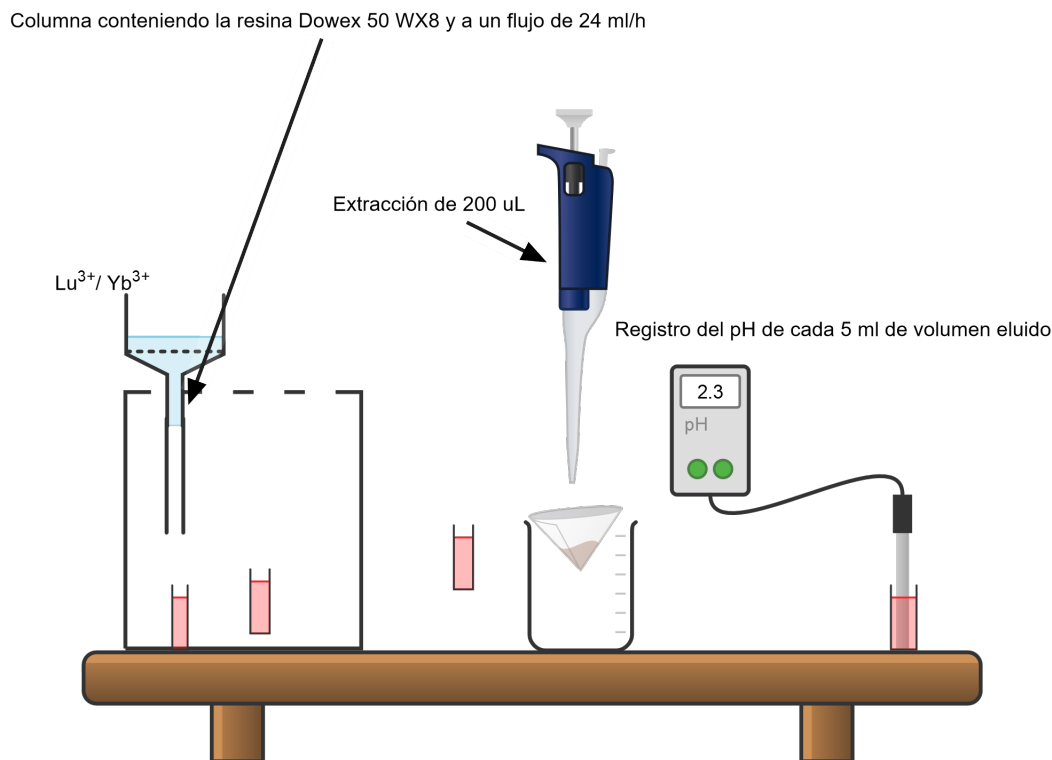


Figura 24: Elución y toma de muestra. El papel de filtro se ha representado doblado, pero debe estar estirado.

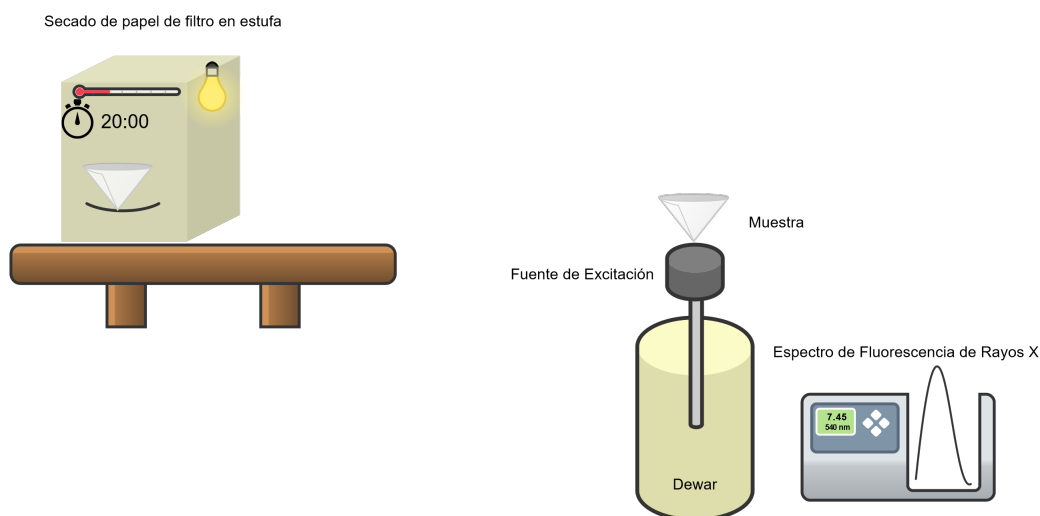


Figura 25: Secado de muestra en la estufa y lectura en detector de Si(Li) para obtención de espectros.

tiene como fuente de excitación una fuente radioactiva de ¹⁰⁹Cd con geometría anular. Esta fuente tiene una energía de 22.1 keV, lo que permite excitar las líneas *L* de Lu e Yb. Las líneas principales para el Lu son $L_{\alpha}=7,75$ keV y $L_{\beta}=8,71$ keV y para el Yb son $L_{\alpha}=7,45$ keV y $L_{\beta}=8,41$ keV. El detector usado es un semiconductor de Si(Li) de la marca Canberra con resolución de 165 keV. La adquisición de espectro se realizará con el software *GenieTM2000*

Tabla 3: Pros (✓) y Cons (✗) de otras técnicas comparadas con FRX

ICP-MS	NAA	UV-VIS	AAS
✓ Selectiva	✓ Selectiva	✗ No- Específica	✗ Requiere lámparas para cada elemento
✓ Sensible	✗ Consume tiempo	✗ Requiere uso de reactivos	
✗ Costosa	✗ Requiere un reactor		

por un tiempo de 2000 s. El área bajo la curva de cada pico es directamente proporcional a la concentración del elemento. Para determinar el área de cada pico se usará el software AXIL-QXAS desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), que integra las áreas bajo el pico.

Método de ajuste de áreas por el Método de los Mínimos cuadrados

El paquete QXAS (*Quantitative X-Ray Analysis Software*) cuenta con una herramienta de ajuste de espectros denominada AXIL (*Analysis of X-Ray Spectra by Iterative Least Squares*). Este método integra las áreas bajo cada pico de energía, eliminando al área del fondo (*background*) y haciendo una deconvolución para los picos que se traslapan como es el caso del Lu y el Yb, cuyas líneas L_{α} y L_{β} tienen un ligero traslape. Para obtener el área, se hacen una serie de iteraciones que por lo general son entre 5-6. El valor de chi-cuadrado debe ser menor a 3 (idealmente ≤ 1) para que la integración sea considerada aceptable.

1.7.9. Caracterización mediante Difracción de Rayos X de polvos

Se buscan tres¹ estructuras químicas distintas de los compuestos que se formen entre el ion lantánido con el ligando citrato. Las soluciones eluidas de la columna son evaporadas en el laboratorio de manera lenta cubriendo los viales con papel aluminio agujereado (ver figura 29). Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se deben obtener tres patrones de difracción distintos o tres huellas digitales que confirmen la tesis propuesta. No se cuenta con el equipo de difracción de monocristal para hacer un estudio más detallado de las estructuras propuestas. La figura 30 muestra la diferencia entre ambas técnicas. En la presente tesis no

¹Al principio se esperaba encontrar tres estructuras, correspondientes con cada especie desprotonada del ácido cítrico; sin embargo, mediante los resultados experimentales se identificaron cuatro estructuras, pero se proponen cinco como se verá en el desarrollo experimental

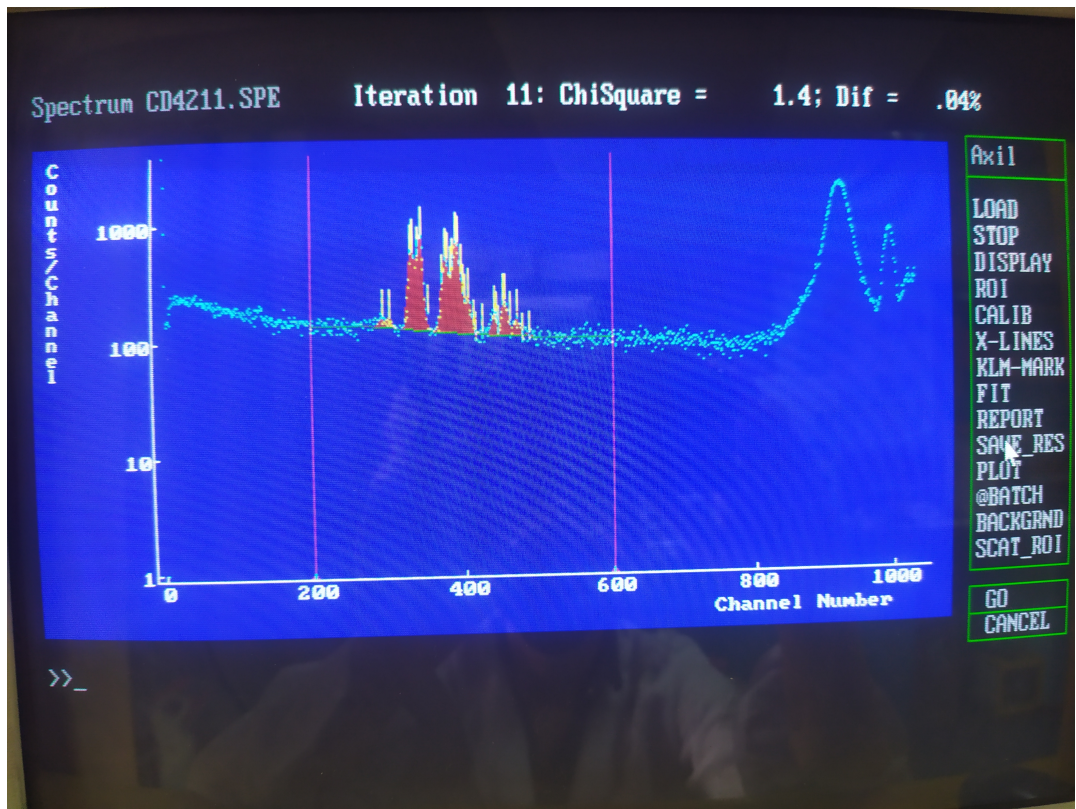


Figura 26: Integración y deconvolución de áreas con AXIL

Peak Label	Area	Area Error	Area Ratio	Area Ratio Error	Area Ratio Error
2 Lu-L			14294. ±	179.	
L1M3	8.847	.05765	824. ±	10.	1.5
L1M2	398.231	184.97	1934. ±	8.	9.67E-01
L1N3	10.511	.01532	219. ±	3.	9.65E-01
L1N2	472.951	197.97	1818. ±	2.	9.80E-01
L1N2	10.460	.01105	158. ±	2.	1.6
L1O3	470.661	197.59	1821. ±	1.	9.80E-01
L1M5	10.843	.00373	53. ±	1.	1.4
L1M5	487.859	200.47	1797. ±	0.	9.82E-01
L1M4	9.282	.00175	25. ±	0.	2.0
L1M4	417.764	188.45	1899. ±	0.	9.72E-01
L1M4	9.232	.00116	17. ±	0.	1.8
L1M4	415.519	188.06	1902. ±	0.	9.71E-01

Figura 27: Valores de área de cada pico integrados para el elemento Lu

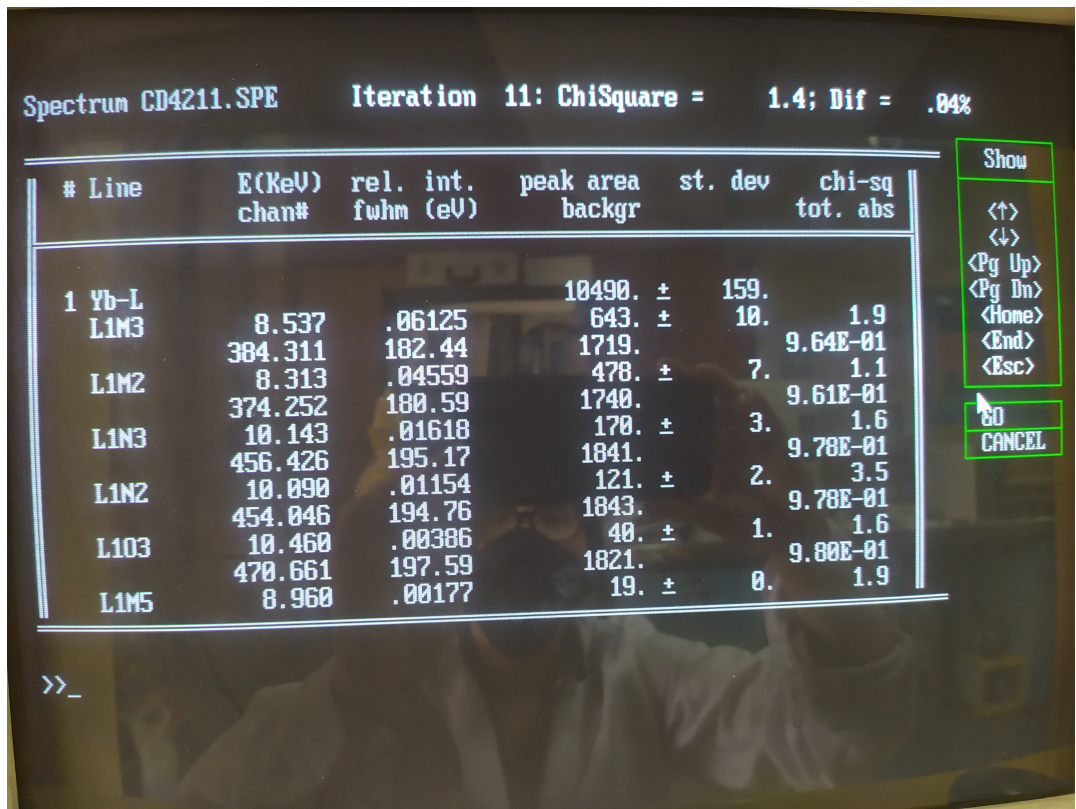


Figura 28: Valores de área de cada pico integrados para el elemento Lu

se realizará refinamiento de Rietveld.

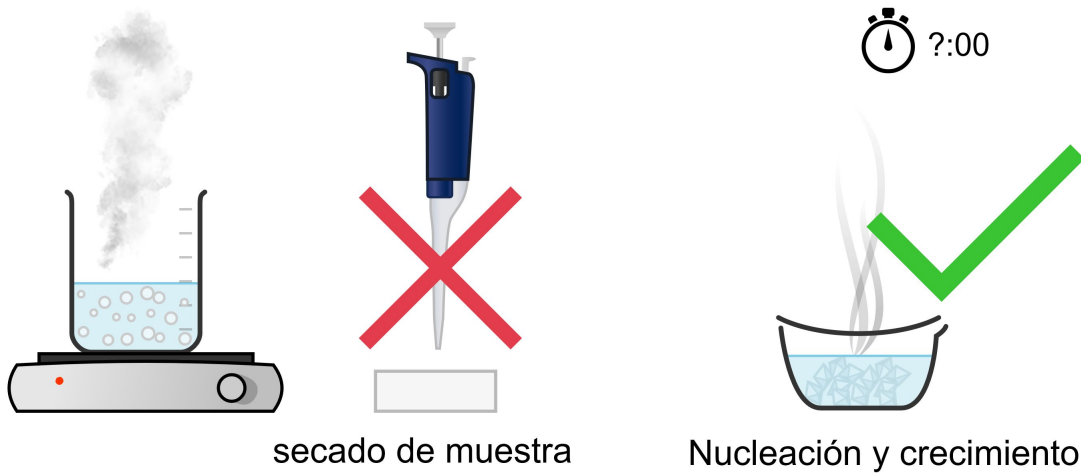
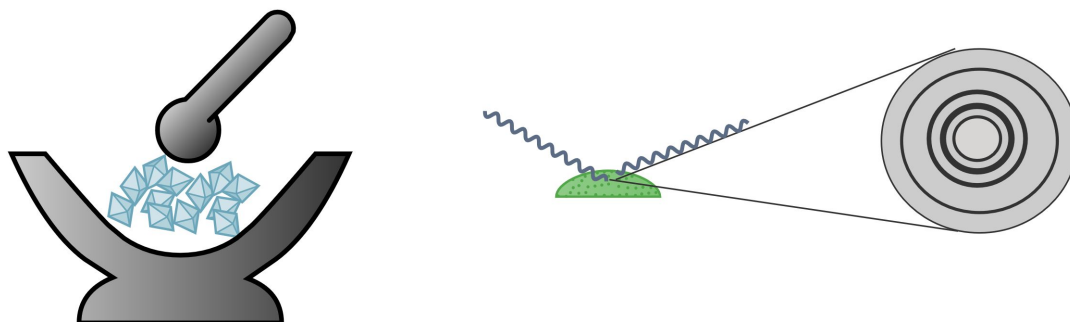


Figura 29: Obtención de cristales mediante evaporación lenta

Difracción de Rayos X de Polvos



Difracción Rayos X de Monocristal

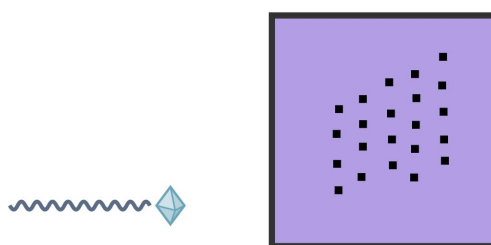


Figura 30: Difracción de Rayos X para determinar parámetros de red de una estructura cristalina. En la presente tesis solo deseamos encontrar tres patrones de difracción distintos

1.8. Lista de Materiales y Equipos

A continuación, se detalla la lista de materiales:

1. Detector de Si(Li) 80 mm² Canberra para Fluorescencia de Rayos X con fuente de Cd-109.
2. Difractómetro de Rayos X Miniflex II marca Rigaku con tubo de Cobre.
3. Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X marca Amptek con tubo de Ag Mini-X y detector de deriva de Silicio SDD123 marca Amptek.
4. Espectrómetro Infrarrojo Nicolet Impact 410.
5. pH metro Orion Research EA920.
6. Plancha de calentamiento marca Corning.
7. Campana extractora.

8. Balanza analítica Adam resolución 0,0001 g.
9. Estufa Memmert.
10. Puntero Láser clase III longitud de onda 450 nm.

A continuación, se detalla la lista de reactivos:

1. Yb_2O_3 no enriquecido Sigma Aldrich (99,99% de pureza).
2. Lu_2O_3 no enriquecido, Aesar (99,99% de pureza).
3. Resina Dowex®50WX8 malla 200-400 grado analítico, BioRad.
4. HCl 37% Merck.
5. Papel de filtro circular de 7 cm cualitativo Whatman.
6. Papel de Filtro 1242 cualitativo 150 mm de diámetro Filter-Lab, recortado a diámetro de 7 mm.
7. Ácido cítrico monohidratado 99,99% Merck.
8. Citrato de tri-sodio dihidratado 99,99% Merck.
9. Micropipeta de 100 μl marca Eppendorf y tips de plástico descartables.
10. Agua bidestilada.
11. Copas de muestra de plástico Perkin Elmer de 7 ml.
12. Fiolas de diferentes volúmenes.
13. Vasos de precipitado.
14. Pipeta de 10 ml.
15. Bombillas succionadoras.

A continuación, se detallan los softwares empleados:

1. Genie 2000 Basic Spectroscopy Software.
2. QXAS (Quantitative X-Ray Analysis Software).

3. DppMCA Display & Adquisition Software Amptek.
4. Match! librería de Crystal Impact.
5. Tex Studio editor de \TeX .
6. ACD/ChemSketch (Freeware) versión 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá.
7. Chemix 3.34.2.
8. LabPlot2
9. Veusz 3.1 ©2003-3019 de Jeremy Sanders.
10. Matplotlib
11. WinPLOTTR Universidad de Rennes
12. DicVol
13. PowderDLL Conversor de formatos utilizados en difracción de Rayos X.
14. PCPDFWIN Copyright JCPDS-ICDD-2001.
15. Mercury 2021.1.0 Centro Cristalográfico de Cambridge.

1.9. Plan de Actividades

Se presenta en la tabla 4 las actividades más importantes desarrolladas durante la elaboración del presente estudio. El estado del arte y la búsqueda bibliográfica fue desarrollada en los meses anteriores y durante el tiempo que se detalla a continuación.

Actividad	2019												2020											
	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP										
Determinación de la sensibilidad en equipo portátil y modular	X																							
Primeras pruebas de ajuste de parámetros en equipo portátil	X																							
Pruebas a distintos pH en equipo portátil	X	X																						
Pruebas a distintas concentraciones en equipo modular				X	X																			
Pruebas con resina forma NH_4^+						X																		
Redacción de borrador de parte experimental	X	X	X	X	X	X																		
Redacción de borrador de manuscrito para Journal of X-Ray Spectrometry						X	X																	
Suspensión de actividades por emergencia sanitaria COVID-19								X	X	X														
Repetición de prueba con resina forma NH_4^+											X													
Prueba con ligando EDTA													X											
Prueba con ligando ácido tartárico														X										
Escritura de Tesis en formato L ^A T _E X								X	X	X	X	X	X	X										

Tabla 4: Plan de Actividades

Capítulo 2

Parte Experimental

2.1. Parámetros Cinéticos

En el trabajo de Wang (Z. Wang, Ma, y Li, 1998), se concluye que para lograr la mayor resolución de los lantánidos adyacentes son tan importantes los parámetros cinéticos como los parámetros termodinámicos. Asimismo, encontraron que una mayor altura del lecho favorecía a la resolución. Los parámetros cinéticos descritos a continuación no fueron sometidos a análisis, sino fueron fijados desde el comienzo de la parte experimental.

Los parámetros cinéticos fijados fueron la altura del lecho y el tamaño de la resina, puesto que se contaba con estos materiales al inicio de las pruebas. Pero además se debe tener en consideración que un trabajo es eficiente si este se realiza usando la menor cantidad de recursos. El tiempo es el recurso más importante en toda producción, y el trabajo de separación de los lantánidos Lu^{+3} e Yb^{+3} debe ser realizado como máximo en una jornada laboral de 8 horas. Es por esta razón que no se aumentó el volumen del lecho y tampoco se modificó el flujo de elución a un flujo menor, pues esto provocaría un mayor tiempo en la elución de los elementos.

Un ejemplo de una mala eficiencia es la tesis de Gladrow (Gladrow, 1948), en donde se usó columnas de 175 cm y la elución de lantánidos después de eluir 184 litros tomó más de 2,5 días.

2.1.1. Tamaño de la resina

Se usó la resina Dowex®50W X8 que tiene un tamaño de malla 200-400. Es una resina fuertemente ácida de poliestireno divinil benceno con 8 % de entrecruzamiento. Este tamaño pequeño de resina tuvo el inconveniente de provocar un flujo muy lento debido a la gran caída de presión. Sin embargo, tiene la ventaja de no formar burbujas de aire o canales en toda la longitud de la columna, como suele observarse en las columnas clásicas de ablandamiento de agua, en donde el tamaño de las esferas de resina es mayor.

2.1.2. Volumen del lecho

La columna adaptada para la separación cromatográfica es una columna de vidrio con un reservorio en la parte superior, como se ha ilustrado en la figura 24. La altura del lecho de la resina es 18 cm y el diámetro de la columna es de 7 mm. El volumen total del lecho es:

$$V = \frac{\pi \times D^2 \times H}{4}$$
$$V = \frac{\pi \times 49 \times 10^{-6} \times 18 \times 10^{-2}}{4} = 6,92 \text{ ml} = 7 \text{ ml}$$

Algunos autores indican que es importante contar con un número de platos óptimo que permita la correcta separación de los elementos (Kosynkin y cols., 2017). Otros señalan que aumentar la altura del lecho más allá de la longitud óptima no mejora la separación de los elementos lantánidos. Sin embargo, sí indica que se debe tener un valor alto de ratio Altura/Diámetro (Fitch y Russel, 1950; F. H. Spedding y cols., 1950).

Como lo muestra la Tabla 5, para la resina Dowex®50W – X8 se necesita regenerar la resina con regenerante al 5 % w/v. Se usó 40 ml HCl al 5 % w/v para regenerar la resina.

Tabla 5: Volumen de distintos ácidos que se necesitan para regenerar 7 ml de resina

	Masa molecular	NEq	Volumen de regenerante por 100 mL de resina húmeda	Volumen de regenerante para 7 mL de resina húmeda
HCl	36,5	36,5	555	40
H ₂ SO ₄	98	49	735	50
NaCl	58	58	870	70

2.1.3. Flujo de la columna

Se midió el flujo de regeneración con la ayuda de una probeta graduada de 10 ml y un cronómetro. Se obtuvo un flujo máximo de 24 mlh^{-1} , el cual equivale a 3 volúmenes por hora. Se recomienda que el flujo del regenerante debe estar entre los $2 - 8 \text{ BV h}^{-1}$. El flujo de regeneración de 3 BV h^{-1} se encuentra dentro del rango recomendado.

2.2. Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos estudiados para lograr la máxima separación del Lu^{3+} e Yb^{3+} fueron el pH y la concentración del eluyente. Una vez determinados estos parámetros se hicieron los cambios de forma de la resina de forma H^+ a forma NH_4^+ .

2.2.1. Influencia del pH en la separación de Lu e Yb

La elución de elementos lantánidos de la columna se realizó con soluciones buffer a distintos valores de pH. En la figura 31 se puede ver la dependencia del pH en función del porcentaje de citrato de sodio y ácido cítrico en la solución eluyente.

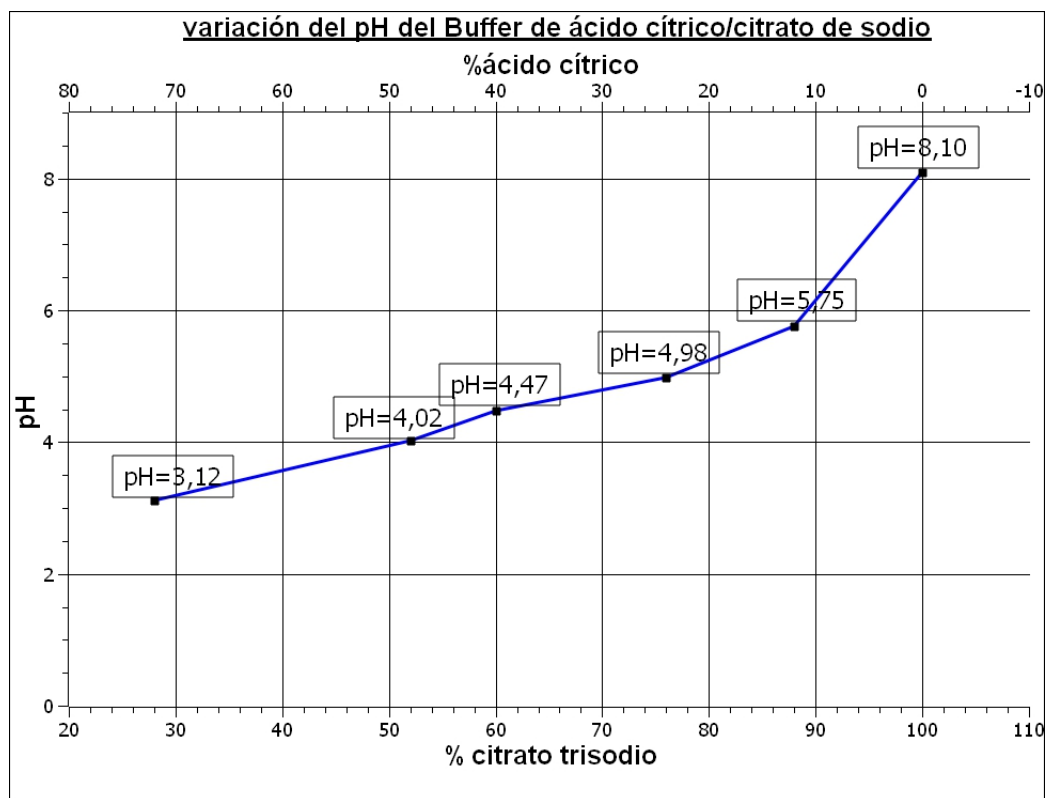


Figura 31: Valor de pH de las soluciones de buffer de ácido cítrico/citrato de sodio, dependiendo de la concentración de citrato de sodio

Perfil de pH en la columna de separación

En la figura 32 se describe el incremento de pH conforme progresa la elución. Se observa que la trayectoria de cada una de las curvas se divide en tres fases diferenciadas. En la primera parte de las curvas, hay un incremento del pH debido a la elución del exceso de iones H^+ que son desplazados por el citrato. Luego ocurre una estabilización del pH a un valor de 2,00-2,30 en la que se observa una meseta en todos los casos, sin importar el valor de pH del buffer usado. Esta meseta indica la elución de ácido cítrico que se origina de la mezcla de los iones citrato y H^+ . Cuando el H^+ se agota, ocurre un incremento abrupto del pH acompañado con la elución del Lu^{+3} e Yb^{+3} , que se encuentran formando complejos neutros con el ion citrato.

Medir el pH a cada volumen eluido es de mucha utilidad, ya que cuando este se incrementa y acerca al valor de 3,00, indica que se ha dado inicio a la elución de los elementos lantánidos de la columna.

Esta descripción se complementa con la explicación realizada por Fritz (Fritz, 2004) sobre las etapas que ocurren en la columna. En la etapa de cargar los elementos lantánidos con solución ácida, estos se adsorben en la resina ocupando la parte superior del lecho. Al

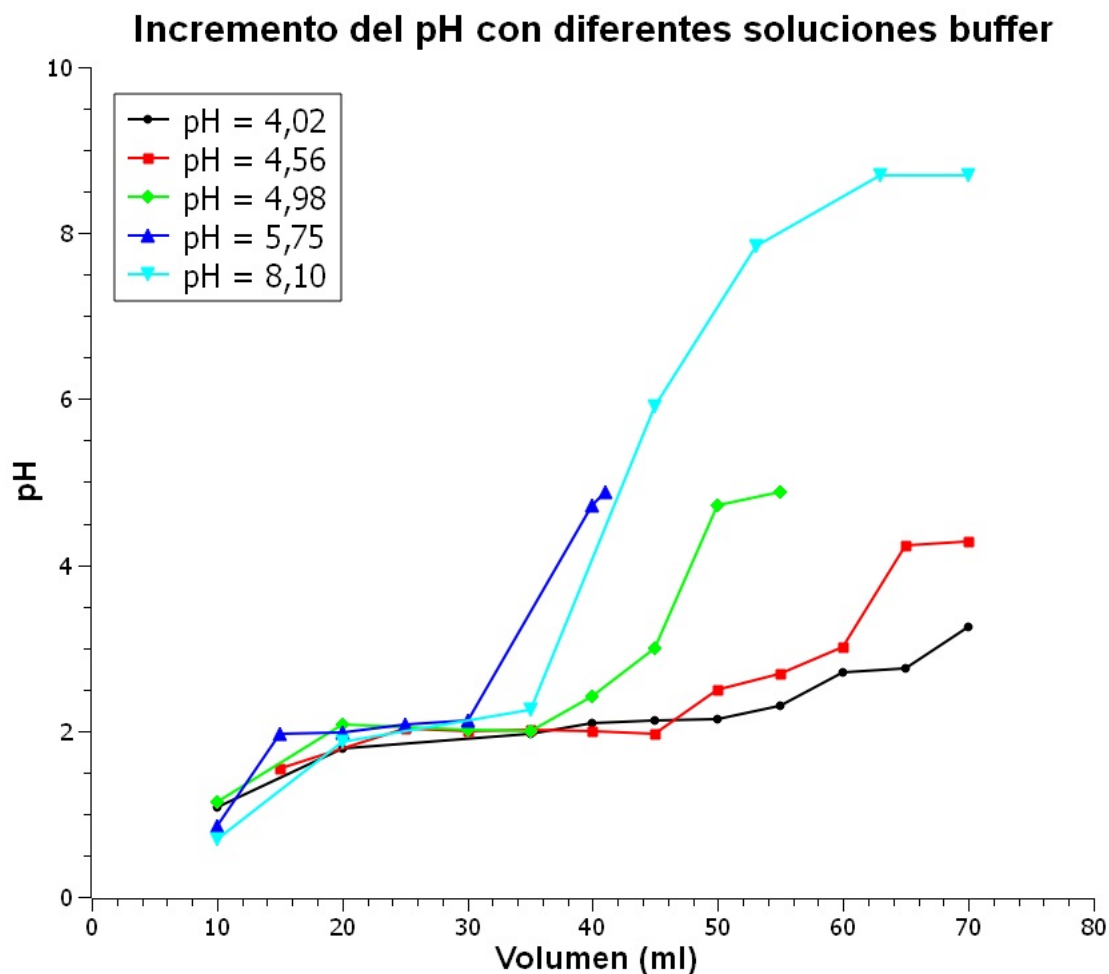


Figura 32: Variación del pH de la elución a distintos buffer

agregar el eluyente existe un desplazamiento de los elementos lantánidos un volumen igual al volumen de muestra. Este émbolo imaginario de lantánidos mueve el exceso de iones H^+ que sale primero de la columna. Luego se llega a un equilibrio en donde los lantánidos se acomplejan.

Separación de Lu e Yb con en la columna cromatográfica

El ácido cítrico es un ácido débil triprótico cuyas especies existentes a cada pKa fueron representadas en la figura 12 y el porcentaje de la concentración de estas especies según el pH se encuentra representado en la figura 13 (Heller y cols., 2012).

Se realizaron pruebas de separación para el rango de pH comprendido de 4,02 – 5,75 (mediciones realizadas en el equipo portátil Amptek con tubo de Rayos X de Ag y detector de Deriva de silicio) y, posteriormente, para el rango de pH de 3,00 a 5,38 (mediciones realizadas en el equipo de Fluorescencia de Rayos X con fuente de Cd-109 y detector de

Si(Li)). Los espectros de Fluorescencia de Rayos X obtenidos para cada solución de buffer descrita y para cada equipo de detección se encuentran en el Apéndice C. Los resultados obtenidos se encuentran en las figuras 33 y 34. Las líneas rojas representan a la concentración de lutecio y las líneas azules a la concentración de yterbio. Cada punto fue obtenido mediante integración del área bajo los picos de ambos elementos con el software AXIL, como se detalló en la sección Metodología. Las curvas de calibración que relacionan la intensidad de los picos equivalente al área bajo los mismos y la concentración tanto de lutecio como yterbio se encuentran en el apéndice B.

En ambas figuras se observa que a pH más alcalinos los iones Lu^{3+} e Yb^{3+} eluyeron más pronto de la resina, es decir, formaron un complejo más estable con el ion citrato. De las figuras 33 y 34 se pudo inferir que la constante de estabilidad β de los complejos Lu-citr e Yb-citr aumentó con el incremento del pH. Tomando como referencia el estudio de Heller (Heller y cols., 2012), se infiere que la estabilidad de los complejos es mayor a mayor pH y siguen el orden $\text{Ln}(\text{HCit}) > \text{Ln}(\text{HCitH})_3 > \text{Ln}(\text{HCitH}_2)_3$. La disociación de los protones a pH más alcalinos hace aumentar el poder quelante del ligando, ya que este cuenta con más sitios dentados, aumentando la constante de estabilidad. Sin embargo, las constantes de estabilidad de los complejos de ambos iones se hacen más parecidas entre sí a medida que aumenta el pH, haciendo que el factor de separación S_{Lu}^{Yb} tienda a la unidad, haciéndose imposible la separación. Se observa que a pH 4 – 4,5 se obtienen las mejores separaciones.

En la figura 34 se observa que a pH 3,09 la separación de ambos iones ocurre a un volumen mucho mayor que al pH de 4,07. Según la gráfica 13 de Heller vemos que a pH 3,09 hay aproximadamente un 50% de especie $(\text{HCitH}_2)_3$ y 50% de ácido cítrico sin disociar, es decir, hay solo un 50% de concentración de especie quelante a diferencia de los pH más alcalinos, en donde el 100% de las especies presentes tenían capacidad quelante. Es por esta razón que en la gráfica 34 se duplicó la concentración del buffer citrato a pH 3,09 de 5% a 10% para tener la misma cantidad de especie quelante. Los resultados obtenidos no difieren mucho con la prueba realizada a pH de 4,07.

Esta poca capacidad quelante del ácido cítrico *per se* fue mencionada en el estado del arte a través de los estudios de lixiviación de roca fosfórica con ácido cítrico (Gasser y cols., 2019).

De la ecuación de equilibrio 1.5, se tiene que a menor pH, es decir, a una mayor concentración de iones H^+ se tendría un menor coeficiente de distribución E , o sea habría menor concentración de la especie acomplejada $[\text{ML}_n]$, lo que conduciría a la formación de una especie más inestable.

El buffer citrato con pH mayor a 5 también ha demostrado no ser de utilidad en la sepa-

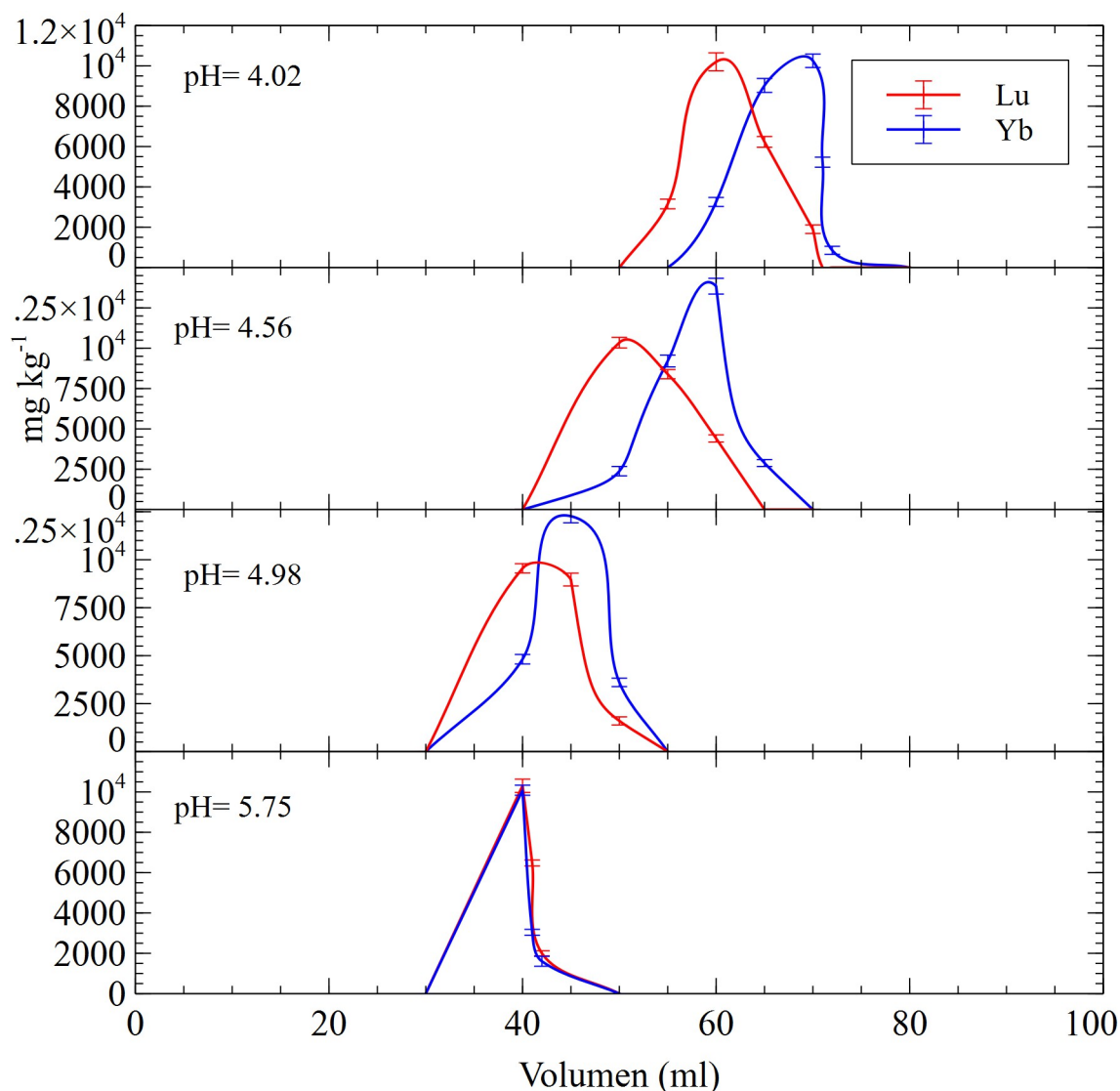


Figura 33: Separaciones de Lu^{3+} e Yb^{3+} obtenidas a distintos pH y concentración del eluyente constante a 5%. Cada punto representa la concentración de los iones Lu^{3+} e Yb^{3+} calculados de la curva de calibración del Apéndice B con las áreas de los espectros de las figuras 61, 62, 63 y 64 del Apéndice C.

ración de otras parejas de lantánidos. Kandil utilizó buffer citrato para la separación de La y Ce a pH 5,5 y concentración 0,1 M, con la cual no logró separar aquellos elementos. Vale indicar que utilizó una columna de 10 cm de largo y de 1,50 cm de diámetro (Kandil y cols., 2010), es decir, un ratio Altura/Diámetro mucho menor al usado en la presente investigación. De acuerdo con lo formulado en el presente trabajo, se puede inferir que Kandil debió usar un pH de 4,00 principalmente, y en segundo lugar una columna con mayor altura, aunque lo segundo no puede demostrarse con lo hallado en el presente trabajo.

En la sección de Estado del Arte se describió el trabajo de varios investigadores usando principalmente α -HIBA, en donde reportaban el pH óptimo de 4,50 como lo obtenido en

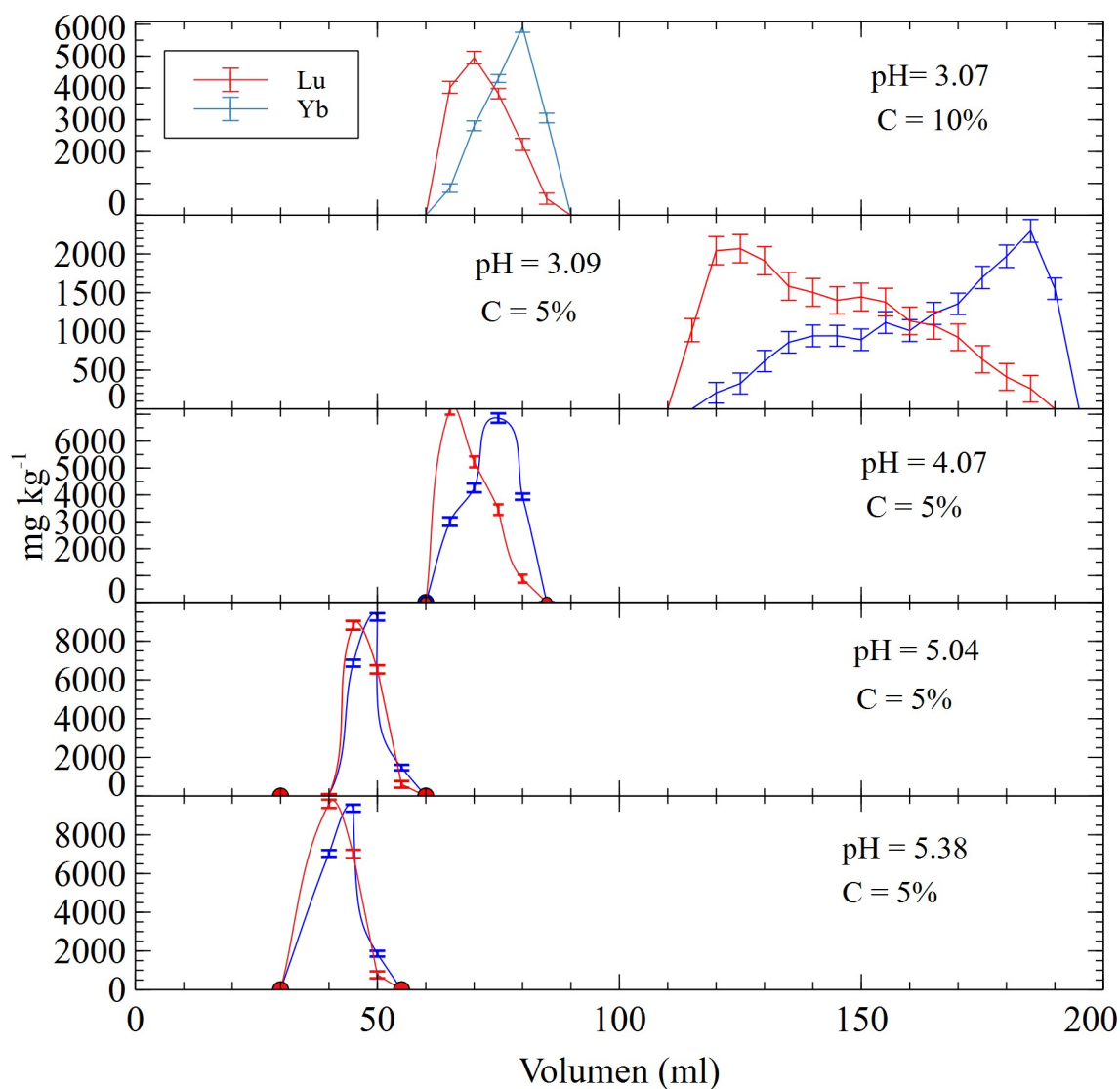


Figura 34: Separaciones de Lu³⁺ e Yb³⁺ obtenidas a distintos pH. Cada punto representa la concentración de los iones Lu³⁺ e Yb³⁺ calculados a de la curva de calibración del Apéndice B con las áreas de los espectros de las figuras 56, 57, 58, 59 y 60 del Apéndice C.

este trabajo (ver figura 33). Sin embargo, en la figura 15 se describe que para α -HIBA el pH óptimo es de 2,50 para los elementos pesados (Garcia-Valls y cols., 2001).

En la gráfica de Heller se observa que a distintos valores de pH existen diferentes especies de ligandos. Estos ligandos al formar los diversos complejos eluyen de la columna según los resultados obtenidos en las figuras 33 y 34. A partir de estas gráficas se postulan tres estructuras químicas distintas que explican la separación.

Estructuras Químicas de los complejos entre los elementos Lu e Yb con el ion citrato

Los modelos propuestos por los autores mencionados en la sección Estado del Arte (Kaczmarek y cols., 2018; Zabiszak y cols., 2018; Chunbo y cols., 1995; Jackson y du Toit, 1991; Tamain y cols., 2020) no han tenido en consideración la teoría de resonancia del ion carboxilato explicada en la sección de Marco Teórico, lo cual ha llevado a considerar estructuras que hasta la fecha no tienen mutuo consenso entre los mismos autores.

En opinión de la autora de la presente tesis, estas estructuras no serían correctas, pues no consideran la teoría de ion resonante y además consideran que los ligandos y el lantánido forman enlaces covalentes, lo cual contradice la teoría en la que las atracciones entre lantánido y ligando son más de tipo iónico. Por último, los modelos presentados por estos autores suponen al ligando como una molécula grande capaz de envolver al lantánido. En la realidad, los ligandos de iones citrato formados por átomos C ($Z=6$), O ($Z=8$) e H ($Z=1$) son pequeños en consideración al gran radio del elemento yterbio ($Z=70$) y lutecio ($Z=71$).

La estructura que se encuentra al consultar en la base de datos *PubChem* es la que se muestra en la figura 35 (NCBI, 2021).

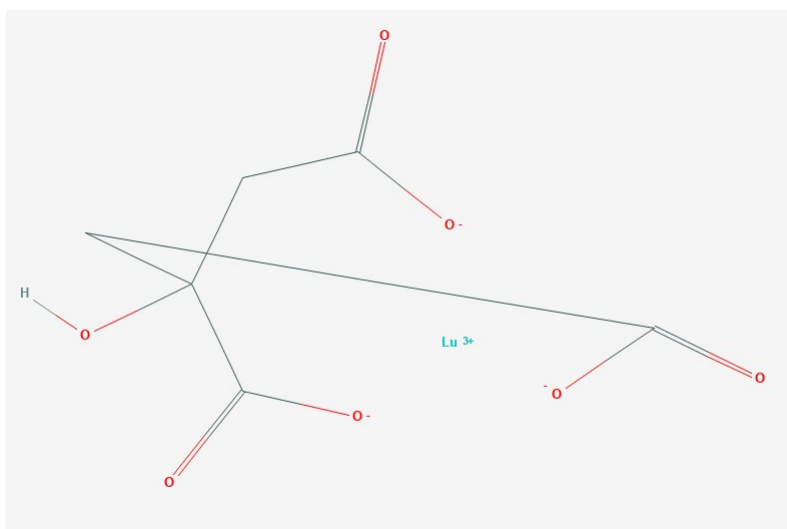


Figura 35: Molécula de citrato de lutecio encontrada en la base de datos *PubChem*. Repro-ducido de Centro Nacional para la Información de Biotecnología 2021 (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lutetium-citrate>)

También se realizó la búsqueda en los *Powder Diffraction Files (PDF)* del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) utilizando el software PCPDFWIN mediante la siguiente secuencia:

```
SEARCH // AND 4 elements// AND C H O Lu //
```

No se encuentra la estructura de citrato de lutecio.

Sin embargo, en la base de datos del Centro Cristalográfico de Cambridge (CCDC) se han reportado las estructuras de una veintena de complejos de ion citrato con diversos elementos lantánidos obtenidas mediante Difracción de Rayos X por monocristal. Mediante el aplicativo ConQuest 2022.1.0 se hace la búsqueda en la base de datos, y con Mercury se puede visualizar la estructura 3D como el patrón de difracción simulado. Ambos corresponden al paquete csds-2022.1.0 de Cambridge.

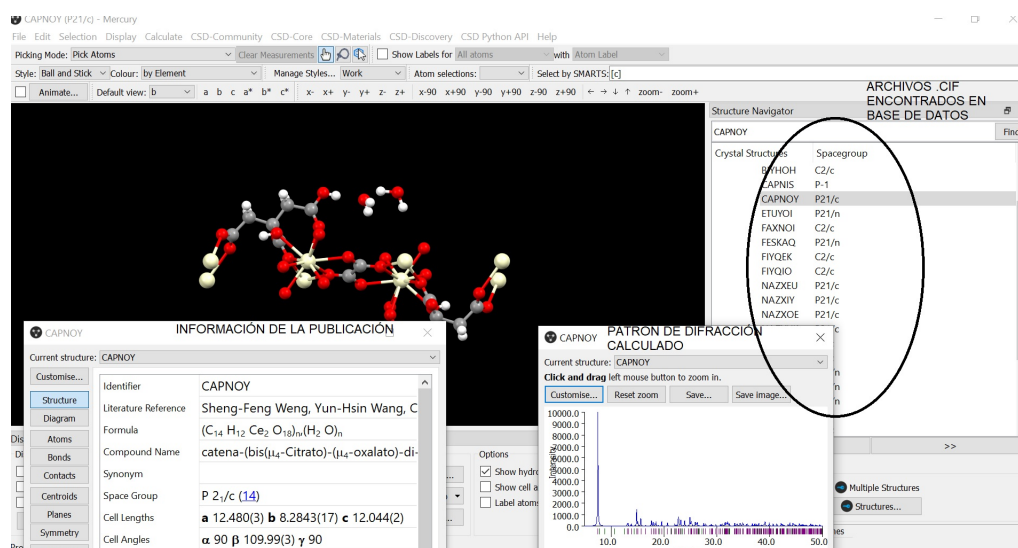


Figura 36: Estructuras de complejos de iones lantánidos con el ion citrato encontrados en la Base de Datos Cristalográficos de Cambridge visualizados mediante el programa Mercury.

Estos autores sí consideran la formación de estructuras resonantes, además de otorgar un número de coordinación alto a los lantánidos. Se reportan grupos espaciales $P21/c$, $P21/n$, $C2/c$ y $P-1$. Debido a la semejanza que hay entre los elementos lantánidos, muchas de estas estructuras son parecidas entre elementos (Yuan y cols., 2005; Han y cols., 2011; X.-Z. Li y cols., 2018; Zhou y cols., 2008). En la figura 37 se presenta una estructura para el elemento Praseodimio. Muy similar es la estructura para Neodimio reportada por Yuan (Yuan y cols., 2005):

A pesar de las coincidencias que hay entre las estructuras reportadas en el CCDC, solo Vanhoyland reconoce que el ácido cítrico forma distintos complejos que dependen del valor de pH. Él propone un complejo mononuclear para el citrato de lantano en donde el citrato aporta de uno a dos grupos carboxilos y el enlace con el lantano es entre un grupo carboxilo terminal y el carboxilo central, con tal de satisfacer el número de coordinación igual a 9 (Vanhoyland y cols., 2005). Otros autores consideran que 4 lantánidos se unen a un solo citrato por medio de 7 átomos de oxígeno (F.-Y. Li y cols., 2007). Todos los autores sintetizaron el citrato de lantánido del mismo modo: diluyendo con ácido cítrico el trióxido de

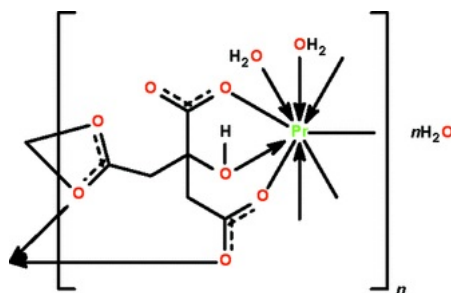


Figura 37: Esquema de coordinación del ion citrato con el Praseodimio. Reproducido de “Poly[[diaqua- μ_3 -citrato-praseodymium(III)]monohydrate]” p. m981 por Han, Deng y Ng (2011), *Acta Crystallographica Sect. E*. Disponible en <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>. Copyright ©2011 IUCr Journals.

lantano, pero no reportan el valor del pH de la solución final. Los cristales que obtuvieron fueron incoloros con forma de agujas.

Sabiendo que la especie que forma los complejos con los iones Lu^{+3} e Yb^{+3} a pH menores a 4,50 es la del ácido cítrico desprotonado en el hidrógeno del ácido carboxílico en posición central se propone una estructura para este complejo mostrada en la figura 38:

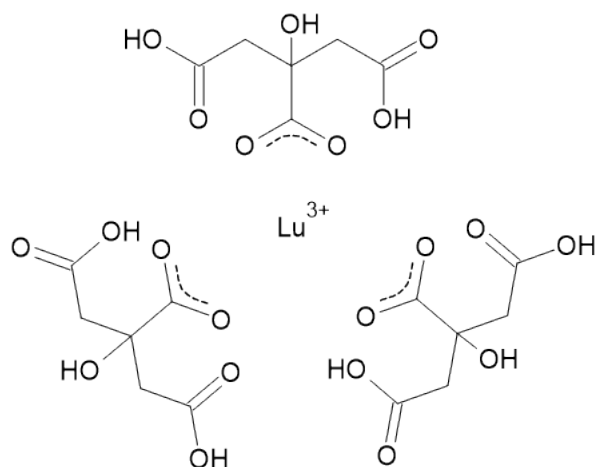


Figura 38: Estructura propuesta del complejo formado en la columna de intercambio iónico a pH 3 - 4,50. El ion central puede ser Lu o Yb. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.

La estructura propuesta cumple con el principio de electroneutralidad de Pauling, ya que en el híbrido la carga (-1) está repartida sobre los dos átomos de oxígeno de manera equivalente. Debido a las repulsiones por efectos estéricos de los ligandos, en la estructura propuesta se debe considerar que los ligandos están dispuestos alrededor del átomo lantánido y de manera equidistante.

Al aumentar el pH hasta por encima de 6,0, es decir, si se llegase a la desprotonación

de los tres grupos carboxílicos, no podrían participar todos los carboxilatos del mismo ligando en la complejación de un mismo catión central como lo ha propuesto Zabiszak y sus colaboradores (Zabiszak y cols., 2018) de acuerdo con las estructuras mostradas en la figura 3 presentada en el Estado del Arte, ya que el tamaño del ligando es pequeño en comparación con el tamaño del catión y además los tres grupos carboxílicos del ligando tendrían que acercarse demasiado doblando los enlaces en los átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 .

Los tres grupos carboxílicos desprotonados tendrían la misma forma de híbrido resonante, por lo que la estructura propuesta sería la mostrada en la figura 39. El principio de Electroneutralidad exige que por cada átomo trivalente exista un ligando desprotonado en los tres carbonilos. El arreglo que se propone es uno en el que el catión central lantánido se acompleje con un ligando mediante el carboxilato central y con otros dos ligandos mediante los carboxilatos terminales, siendo cada carboxilato proveniente de tres diferentes moléculas de ligando.

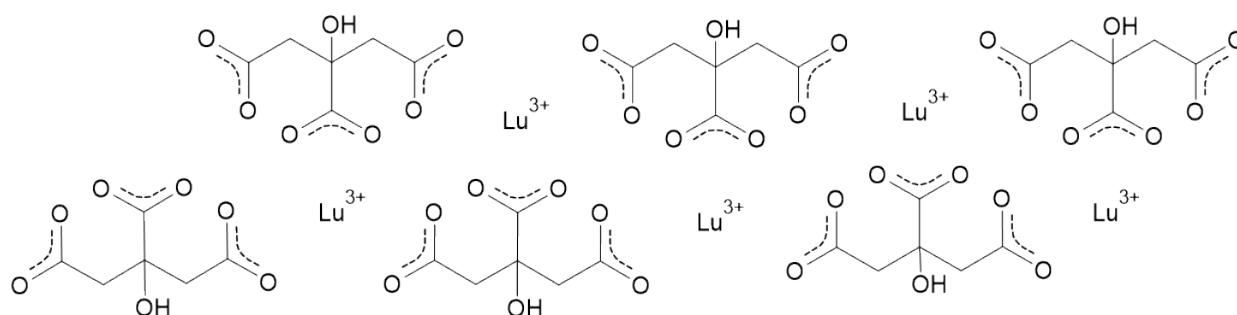


Figura 39: Estructura propuesta del complejo Lu-HCit. Los cationes centrales pueden ser Lu, Yb o mezcla de ambos. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.

La forma de los complejos formados representados en las figuras 38 y 39 explican la diferencia de estabilidad de los complejos formados. Vemos que en la figura 38 se forman moléculas de complejo $\text{Ln}(\text{HCitH}_2)_3$ que en presencia de otras moléculas similares se repeleían mutuamente por la carga negativa del ligando. En la figura 39 se forma una especie de polímero en donde se alternarían los iones Lu^{+3} y Yb^{+3} , lo que explicaría la elución de la columna de ambos cationes juntos y, asimismo, la incapacidad de esta especie de separar los cationes. Es decir, cuando el ácido cítrico se desprotona en el carboxilo central, este tiene la capacidad de separar a los lantánidos formando moléculas de complejo individuales, pero cuando el ligando está totalmente desprotonado, tiene en sus tres sitios quelantes cargas negativas capaces de unir a los lantánidos, siendo imposible la separación.

Cuando el ácido cítrico tiene dos grupos carboxilos desprotonados la cuestión es menos sencilla. Según el diagrama de Heller, entre los pH de 4,40 - 5,70, la bi-desprotonación

ocurre en el carboxilato central y en uno terminal. En este trabajo, se ha desaprendido este paradigma y se propone que en la desprotonación en este rango de pH se pueda también dar lugar a una especie desprotonada en los carboxilatos terminales, la cual actúa como puente siguiendo esta disposición: L-Ln-L-Ln-L. En el ligando que actúa como puente se plantea que la desprotonación ocurra en ambos carboxilatos terminales y no en el central, así se evitan los efectos estéricos. Esta estructura está acorde con lo explicado en el apartado del Marco Teórico, en donde se sentencia que en el estado sólido los iones carboxilatos pueden puentear dos cationes metálicos (Thompson, 1979).

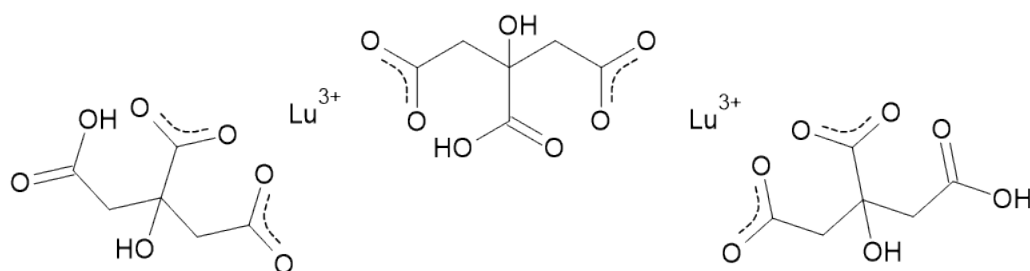


Figura 40: Estructura propuesta del complejo formado con fórmula $\text{Lu}_2(\text{HCit})_3$. ACD/ChemSketch (Freeware) version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2021.

La forma de las estructuras propuestas también explican el por qué los complejos más estables eluyeron más rápido que los complejos menos estables. Para formar la estructura Ln-L la relación de eluyente:lantánido es 1:1, y para LnL_3 es de 3:1, es decir, se necesita 3 veces mayor volumen para quelar a pH más ácido, por lo que esta elución requirió de mayor tiempo.

Finalmente, las estructuras propuestas por otros autores no son simétricas. En el estado cristalino los sólidos tienen uno o más grupos de simetría, por lo cual las estructuras aquí propuestas tienen sustento.

Para fortalecer el planteamiento anterior de las tres estructuras hemos analizado las muestras que se obtuvieron de las eluciones mediante las técnicas de Difracción de Rayos X en polvo y Espectrometría Infrarroja.

Caracterización de los complejos obtenidos por Difracción de Rayos X en Polvo

Mediante esta técnica se busca confirmar la existencia de distintas estructuras de los complejos propuestos en el apartado anterior, a través de la aparición de patrones de difracción distintos, los que serán las huellas digitales del compuesto. Idealmente se debería hacer un análisis con la técnica de Difracción de Rayos X de monocristal, pero no se cuenta con esta

técnica en el país.

Para obtener cristales de cada complejo, las distintas muestras eluidas cada 5ml se dejaron cristalizar en viales de vidrio limpios en un lugar sin vibraciones y libre de polvo. Estos viales eran casi nuevos, y no presentaban rayaduras internas que provoquen la adhesión de los cristales a las paredes del vidrio. Los viales se taparon con papel aluminio para evitar la entrada de polvo y se perforaron varios agujeros para obtener una cristalización lenta para obtener cristales grandes que otorguen patrones de difracción de gran calidad. Los cristales obtenidos tienen forma de agujas de color blanco, igual a los complejos de los lantánidos citados en la sección Estado del Arte.

Patrones de Difracción para los complejos con pH= 3

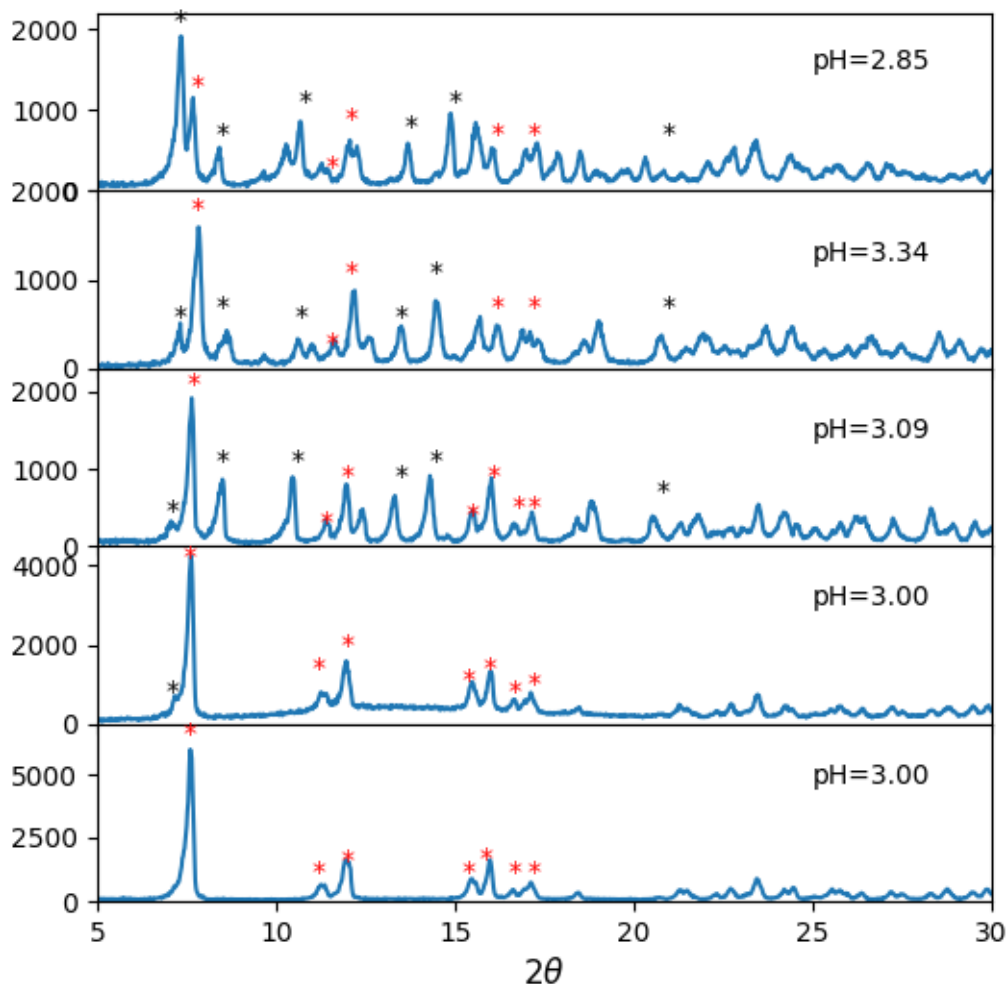


Figura 41: Patrones de Difracción obtenidos para las muestras eluidas a distintos pH cercanos a 3. Se observa que a pH 3.00 existe una fase pura. En los otros casos, se observan dos fases. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(\text{K}\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$.

Patrones de Difracción para los complejos con pH= 3.09 - 4.79

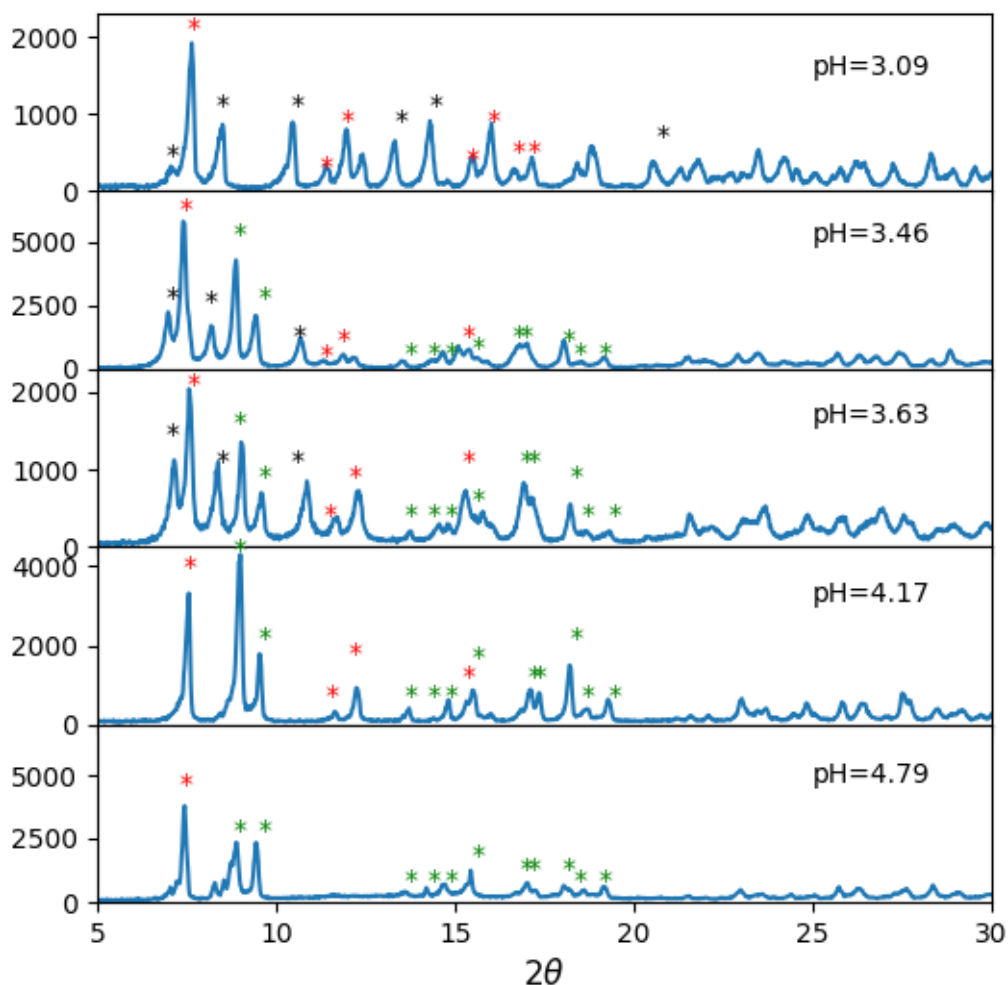


Figura 42: Patrones de difracción obtenidos para las muestras eluidas con pH comprendido entre 3 - 4.79. Se observan hasta tres distintos patrones. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(\text{K}\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$.

De los patrones de difracción mostrados en las figuras 41, 42, 43, se observó la presencia de hasta cuatro patrones de difracción, cuando se esperaba encontrar solo dos, debido a que no se alcanzó el pH al cual ocurre la completa desprotonación del ácido cítrico. Los resultados encontrados indican la presencia de más estructuras intermedias, es decir, que deben ser cinco las estructuras formadas. Se señaló con asteriscos de color negro al complejo $\text{Ln}(\text{HCitH}_2)_3$, con asteriscos de color rojo al complejo $\text{Ln}_2(\text{HCitH}_2)_4(\text{HCitH})$, con asteriscos de color verde al complejo $\text{Ln}_2(\text{HCitH})_3$ y sin marcar al complejo $\text{Ln}_3(\text{HCit})_3(\text{HCit})$. No se muestra el patrón de difracción del complejo $\text{Ln}(\text{HCit})$.

Adicionalmente, dada la naturaleza policristalina de la elución, por la presencia de ambos

Patrones de Difracción para los complejos con pH=5

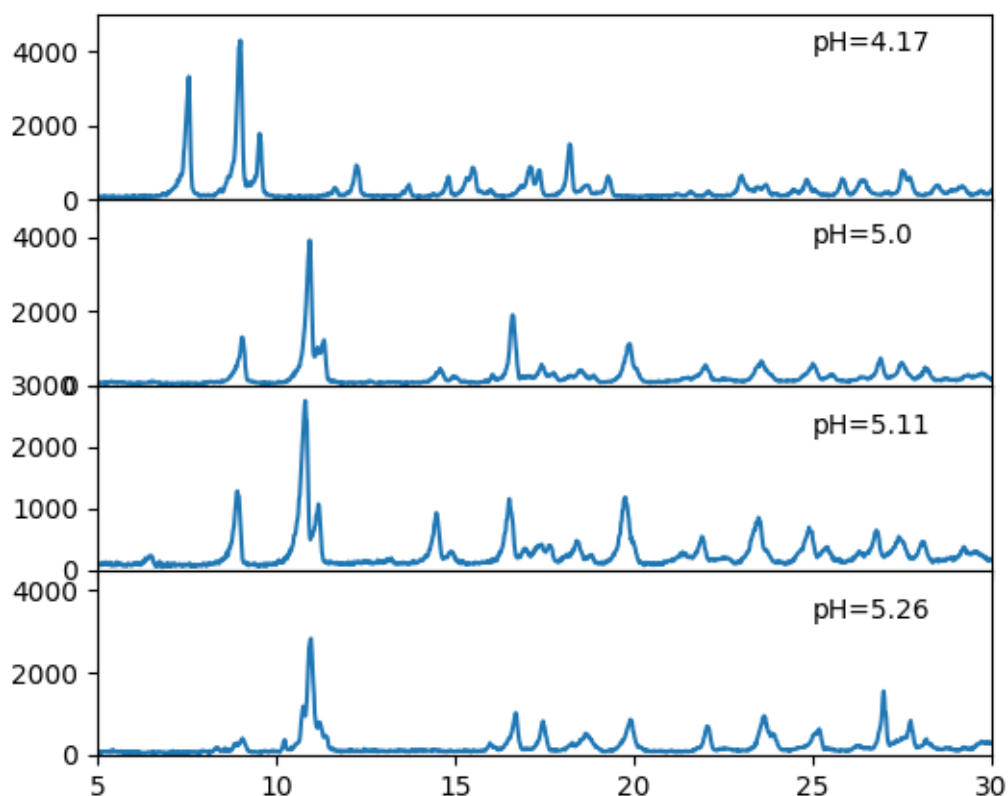


Figura 43: Patrones de difracción obtenidos para las muestras eluidas con pH cercanos a 5. Se observa casi el mismo patrón. Patrón a 4,79 colocado a modo de comparación de estructura previa. Tubo de Rayos X de Cu($K\alpha$)= 1.54 Å.

lantánidos, se prefirió disminuir la cantidad de fases cristalinas haciendo la elución de citrato de lutecio y de citrato de yterbio de manera separada. Esto se realizó alimentando la columna con una solución de Lu_2O_3 diluida con HCl y eluyendo el ion Lu^{+3} con la solución buffer de ácido cítrico/citrato de sodio y llevando las soluciones eluidas a cristalizar. Se obtuvieron los patrones de difracción mostrados en la figura 44. Del mismo modo, para una solución de Yb_2O_3 diluida con HCl, se obtuvieron los patrones de difracción mostrados en la figura 45. En esta figura se ha colocado una etiqueta roja con la palabra ERRÓNEO debido a que el patrón de difracción obtenido para la solución a pH 5.31 no corresponde a los patrones obtenidos en la figura 43. Esta muestra cristalina fue analizada por Fluorescencia de Rayos X y la falta de señal a 7.4 keV indica que dicho compuesto no tiene Yb.

La forma de los patrones obtenidos dan algunas indicaciones del tipo de grupo cristalino. El gran número de reflexiones indica estructura de baja simetría, que pueden ser estructuras monoclinicas o triclinicas. Las estructuras resueltas reportadas en el CSD son en su mayoría

monoclínicas. Además, las intensidades altas en los bajos ángulos indican un tamaño de celda grande. Las bajas intensidades en los demás picos indican la cantidad de átomos ligeros como H, O y C, que no dan líneas intensas de reflexión.

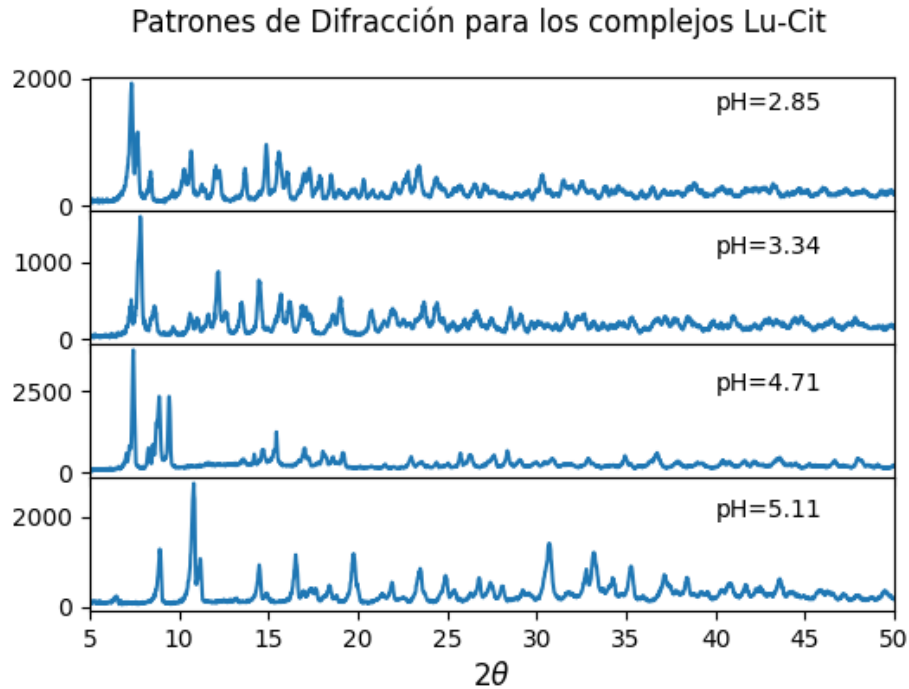
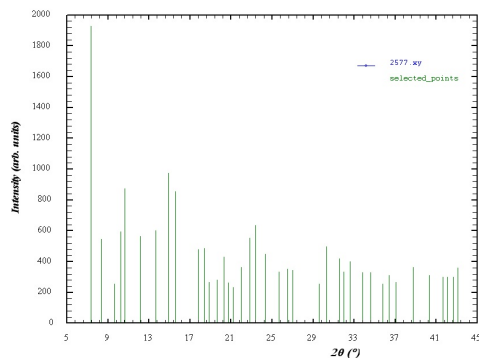


Figura 44: Patrones de Difracción obtenidos para las muestras de solución de lutecio eluida con buffer ácido cítrico/citrato de sodio a distintos pH. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(\text{K}\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$.

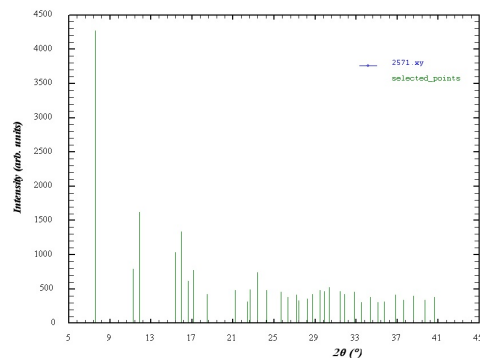


Figura 45: Patrones de difracción obtenidos para las muestras de solución de yterbio eluida con buffer ácido cítrico/citrato de sodio a distintos pH. La última estructura no es el complejo. Tubo de Rayos X de $\text{Cu}(K\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$.

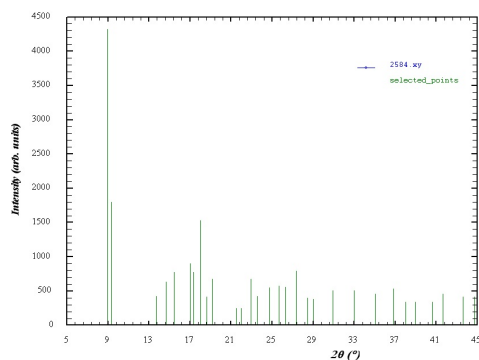
Utilizando el programa WinPLOTR se hizo una selección manual de las reflexiones de cada patrón de difracción:



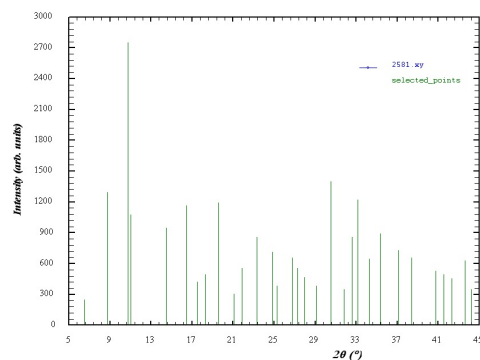
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 46: Patrones de Difracción de los complejos. Reflexiones seleccionadas utilizando el programa WinPLOTR (a) Patrón de Difracción $(\text{HCitH}_2)_3\text{Ln}$ (b) Patrón de Difracción $(\text{HCitH})_1(\text{HCitH}_2)_4\text{Ln}_2$ (c) Patrón de Difracción $(\text{HCitH})_3\text{Ln}_2$ (d) Patrón de Difracción $(\text{HCitH})_3(\text{HCit})\text{Ln}_3$

De los resultados de las pruebas de Difracción de Rayos X en polvo, en donde se pudieron identificar hasta cuatro patrones de difracción distintos, se proponen dos estructuras adicionales que no habían sido consideradas durante la formulación de la hipótesis. Estas estructuras tienen como ligandos a la mezcla de dos especies de híbrido resonante en equilibrio. En la figura 47, se muestran las estructuras propuestas junto al patrón de difracción correspondiente.

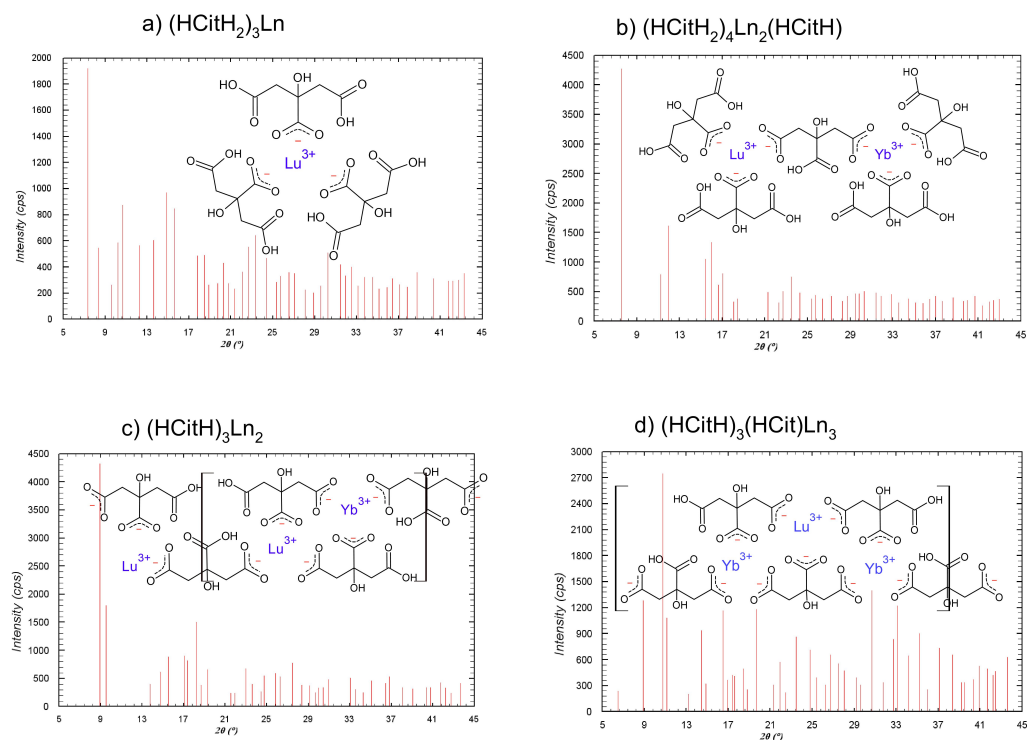
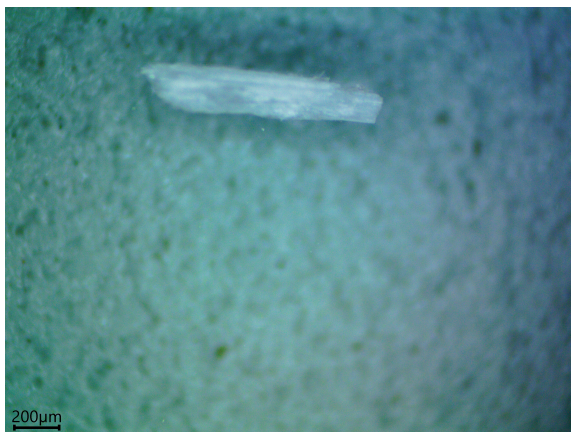


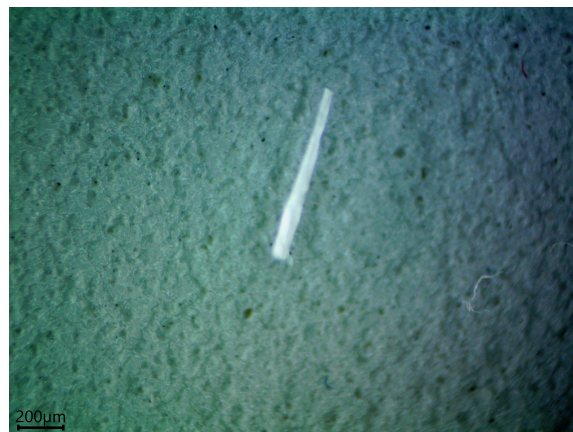
Figura 47: Patrones de Difracción con las estructuras propuestas correspondientes

Visualización de los cristales en estereomicroscopio

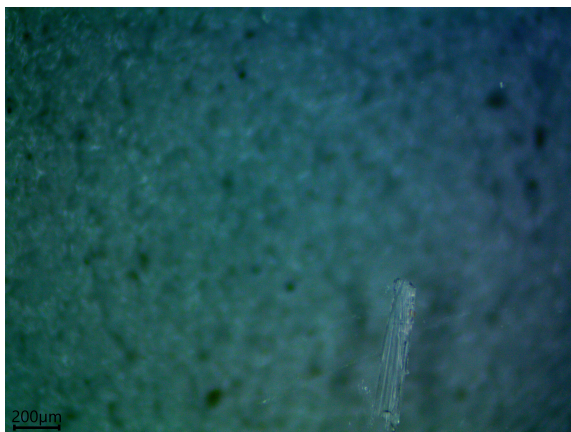
Algunos de los cristales obtenidos fueron observados en un estereomicroscopio para evaluar su tamaño y forma. Se observaron en todos los casos unas agujas blancas. Se pretende realizar posteriormente estudios de difracción por monocristal, por lo que se necesita que los cristales sean los más adecuados posible para otorgar un buen patrón de difracción. Como se observa en la figura 48, los cristales a pH 3,56, 2,85, y 3,46 tienen forma adecuada en el microscopio. Algunos cristales que crecen agrupados no son muy recomendables, ya que es difícil realizar la separación para el montaje en el lazo.



(a) pH 3.56



(b) pH 2.85



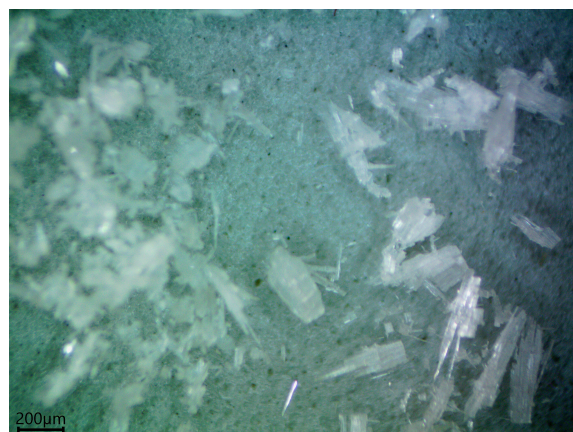
(c) pH 3.43



(d) pH 3.07



(e) pH 3.15



(f) pH 4.30

Figura 48: Visualización de los cristales en el estereomicroscopio AmScope. La obtención de cristales bien formados promete obtener buenos patrones de difracción en monocristal. Los estudios por esta técnica no han sido cubiertos en la presente tesis.

Indización de estructuras

Para determinar los parámetros de celda y realizar la indización de los índices de Miller, se debe contar con muestras cristalinas muy puras y de una sola fase. Además se debe obtener un patrón de difracción de muy alta calidad, es decir, con un paso de 2θ pequeño, entre $0.008^\circ - 0.01^\circ$ y un tiempo de lectura en cada paso de 20 - 30 s. Para la adquisición de este patrón, el difractómetro debe estar correctamente alineado y verificado con un patrón para determinar el error en cada uno de sus ángulos. Para el Difractómetro de Rayos X Rigaku miniflex se usó el patrón de Si, el cual dio errores de hasta 0.089 para los ángulos menores a 60° , que era el área de interés en donde se encontraban concentradas todas las reflexiones.

De la figura 41 se observa que a pH 3.00 existe un patrón que tiene una fase pura. Esta muestra fue analizada nuevamente para obtener un patrón de buena calidad. El difractómetro usado es un equipo de mesa, por lo que solo es permitido tener un paso de 0.01° como mínimo, ya que el radio del círculo de Bragg Brentano es pequeño.

Para hallar las posibles celdas se usó el programa DICVOL. Este programa utiliza el método de iteraciones dicotómicas (Boultif y Louër, 2004). Primero se debe seleccionar los picos, ya sea de manera automática o manual. DICVOL necesita 20 picos para hacer el cálculo, pero se deben marcar más de 20, en caso de error. Se recomienda empezar con los sistemas cristalinos de alta simetría e ir avanzando hasta los de baja simetría.

Este programa da varias soluciones y se debe evaluar qué solución puede indizar correctamente el patrón. Posteriormente sigue un largo proceso hasta resolver la estructura. Esta parte no será cubierta en la presente tesis.

El programa DICVOL propone soluciones, pero el usuario debe disponer de ellas. El análisis de las celdas reducidas indica que casi todas las soluciones son parecidas, difiriendo en el número de líneas indizadas de un total de 38 líneas. Según Smith el criterio para poder indizar una celda es en el valor de F_N , el cual debe ser el mayor posible, incluso prefiriendo este valor respecto al valor de M_{20} (G. Smith y Synder, 1979).

Se obtuvieron las posibles celdas con el programa DICVOL (tabla 6). La solución con los mayores Factores de forma está resumida en la tabla 7 y los índices de Miller calculados para esta celda se muestran en la tabla 8:

Tabla 6: Soluciones encontradas por DICVOL

F(20)	V (A)	a(A)	b(A)	c(A)	α	β	γ
Sistema monoclinico							
11.10	2639.530	18.9305	9.0001	15.5402	90.000	94.493	90.000
11.00	3044.180	23.6109	7.4622	17.3390	90.000	94.816	90.000
10.50	3112.260	23.5242	15.5536	8.5061	90.000	90.237	90.000
11.40	3041.050	23.6104	22.3808	5.7755	90.000	94.824	90.000
11.40	3130.190	24.9638	8.5076	15.6393	90.000	109.541	90.000
Sistema triclinico							
10.00	1030.870	12.2777	8.6075	10.7937	106.579	86.671	109.319
10.60	1002.330	12.0979	8.0900	10.7734	84.681	99.208	105.345
10.80	981.970	14.7079	7.9141	10.9027	99.449	128.208	86.789
11.70	1104.730	12.4584	8.7698	11.8103	66.712	105.282	109.419
14.70	1089.040	14.6724	8.7520	11.6549	112.817	125.171	88.404
10.60	1011.140	14.6047	10.6667	10.9240	48.998	125.609	122.349
12.00	1059.870	17.1107	8.3538	11.3777	74.608	135.761	110.896
12.80	1064.080	13.1290	12.3843	11.3963	40.682	114.268	117.680
10.20	1048.460	17.1216	11.1904	8.7007	70.314	115.153	135.917
11.30	1112.230	15.0856	8.4543	11.2490	97.390	124.336	101.023
12.40	1082.830	12.7421	8.9040	11.0925	69.716	104.102	112.327
11.40	984.630	14.6025	8.8860	9.9654	109.664	121.317	94.859
11.30	1112.950	15.0990	13.1629	11.2620	39.535	124.402	127.221
10.20	961.790	17.2622	8.8664	9.8152	70.110	133.952	117.138
12.10	1072.080	15.8075	11.0144	8.5703	105.185	89.636	130.240
10.10	1078.370	17.9030	12.0020	8.6166	62.521	118.163	137.716
13.40	1086.940	16.9331	11.0283	8.6452	74.768	110.460	134.035

Tabla 7: Celda con escogida según criterio F_N

Parámetro	Valor
a(A)	14.6724
b(A)	8.7520
c(A)	11.6549
α	112.817
β	125.171
γ	88.404
Volumen	1089
M_{20}	14.70
F_{20}	26.4
F_{28}	12.4

Tabla 8: Índices de Miller para la estructura seleccionada. Se muestran los 28 picos indizados.

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	11.53826	11.57198	-0.03372	7.662	7.639	0.022
0	1	0	7.80420	7.78335	0.02085	11.338	11.368	-0.030
0	1	-1	7.75194	7.75151	0.00043	11.415	11.415	-0.001
2	0	-1	7.29954	7.30158	-0.00204	12.125	12.121	0.003
1	-1	1	5.70310	5.69482	0.00827	15.537	15.560	-0.023
1	1	-2	5.51945	5.52184	-0.00239	16.057	16.050	0.007
2	0	-2	5.31037	5.30917	0.00120	16.694	16.698	-0.004
2	-1	-1	5.15843	5.16258	-0.00415	17.189	17.176	0.014
1	0	-2	5.12733	5.12416	0.00317	17.295	17.305	-0.011
3	0	-1	4.79302	4.79299	0.00003	18.511	18.511	0.000
2	1	0	4.15909	4.15992	-0.00083	21.363	21.359	0.004
1	2	-1	4.12034	4.12426	-0.00391	21.567	21.546	0.021
3	1	-1	3.96969	3.96918	0.00051	22.396	22.399	-0.003
0	2	0	3.89713	3.89369	0.00344	22.818	22.839	-0.020
1	1	1	3.78061	3.78445	-0.00384	23.531	23.507	0.024
3	-1	-2	3.66253	3.66269	-0.00016	24.301	24.300	0.001
1	1	-3	3.62781	3.62699	0.00082	24.537	24.543	-0.006
2	-2	1	3.44823	3.44757	0.00067	25.837	25.842	-0.005
1	0	2	3.36954	3.37113	-0.00160	26.451	26.438	0.013
4	-1	-2	3.22718	3.22768	-0.00051	27.641	27.636	0.004
2	-1	2	2.97760	2.97763	-0.00003	30.010	30.009	0.000
3	2	-1	2.93222	2.93135	0.00087	30.485	30.494	-0.009
4	2	-3	2.83961	2.84206	-0.00245	31.505	31.477	0.028
5	1	-3	2.79541	2.79496	0.00045	32.016	32.021	-0.005
2	3	-2	2.71367	2.71448	-0.00081	33.008	32.998	0.010
2	-3	1	2.65884	2.66026	-0.00142	33.709	33.690	0.019
0	3	0	2.59731	2.59625	0.00106	34.532	34.546	-0.015
4	-1	1	2.47935	2.47864	0.00071	36.230	36.241	-0.011

Caracterización de las estructuras mediante Espectrometría Infrarroja

El análisis de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo en el equipo Nicolet Impact 410 en modo de reflectancia difusa (DRIFTS). Cuenta con una fuente láser y un detector DTGSKBr. Se realizaron barridos de 400 - 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Para realizar el análisis mediante FTIR se procedió a secar las muestras cristalinas obtenidas a 80° bajo vacío y luego molerlas con KBr para colocarlas en el pocillo de muestra.

Tabla 9: Identificación de grupos funcionales encontradas en las muestras con lantánido.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	
3600	O-H ^a	Grupo alcoholico
1720	C=O ^a	Carbonilos
1260	C-O ^a	C central unido a hidroxilo
1396	O-H ^b	carboxilo
1400	O-H ^b	hidroxilo
1590	C-O ^c	CO-OH
1130	C-O ^a	Híbrido resonante
1070	C-O ^a	Híbrido resonante

^aEstiramiento ^bDoblamiento ^cVibración

2.2.2. Influencia de la concentración del eluyente en la separación de Yb³⁺ y Lu³⁺

La constante de estabilidad de los complejos no solo depende del pH sino también de la concentración del ligando. Se hicieron pruebas a distintas concentraciones de ion ligando de 5%, 3,37%, 2,5% y 1,7%. En los espectros de Fluorescencia de Rayos X mostrados en las figuras 65, 66, 67, 68 que se encuentran en el Apéndice C, se observa que, a medida que la concentración del ion ligando disminuye, la salida de elementos lantánidos de la columna cromatográfica se hace más lenta debido a la disminución de la constante de estabilidad β del complejo formado. Para la concentración de 5% que se muestra en la figura 65, el ion Lu³⁺ empezó a ser eluido de la columna a partir de los 59 ml de eluyente atravesado por la columna, mientras que para la concentración de 1,7% en la figura 68, el ion Lu³⁺ empezó a ser eluido después de 160 ml. En la figura 50 se puede ver las curvas de separación obtenidas de integrar el área bajo la curva de cada espectro. Se observa que hay una significativa pérdida de la resolución a medida que la concentración del eluyente disminuye, lo cual es indeseable en una separación cromatográfica. Basados en los resultados de la figura 50 no se encuentra favorable la disminución de la concentración del eluyente, por lo que es preferible utilizar una solución con concentración no menor de 5%.

La concentración del eluyente no es determinante en la separación de los lantánidos, pero se debe evitar las soluciones muy diluidas como las reportadas en los trabajos citados en el estado del arte.

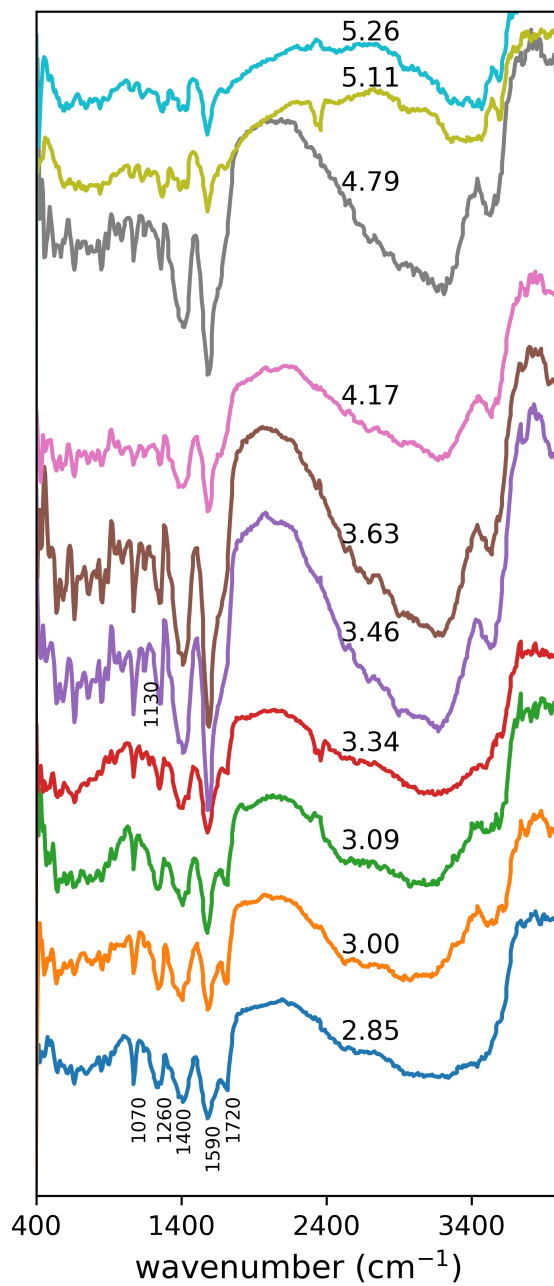


Figura 49: Espectros FTIR de las muestras cristalinas colocados en orden creciente de pH (valores horizontales). Se observa mucha similitud entre los espectros. Los valores escritos de modo vertical indica el número de onda (cm^{-1}) correspondiente a cada pico.

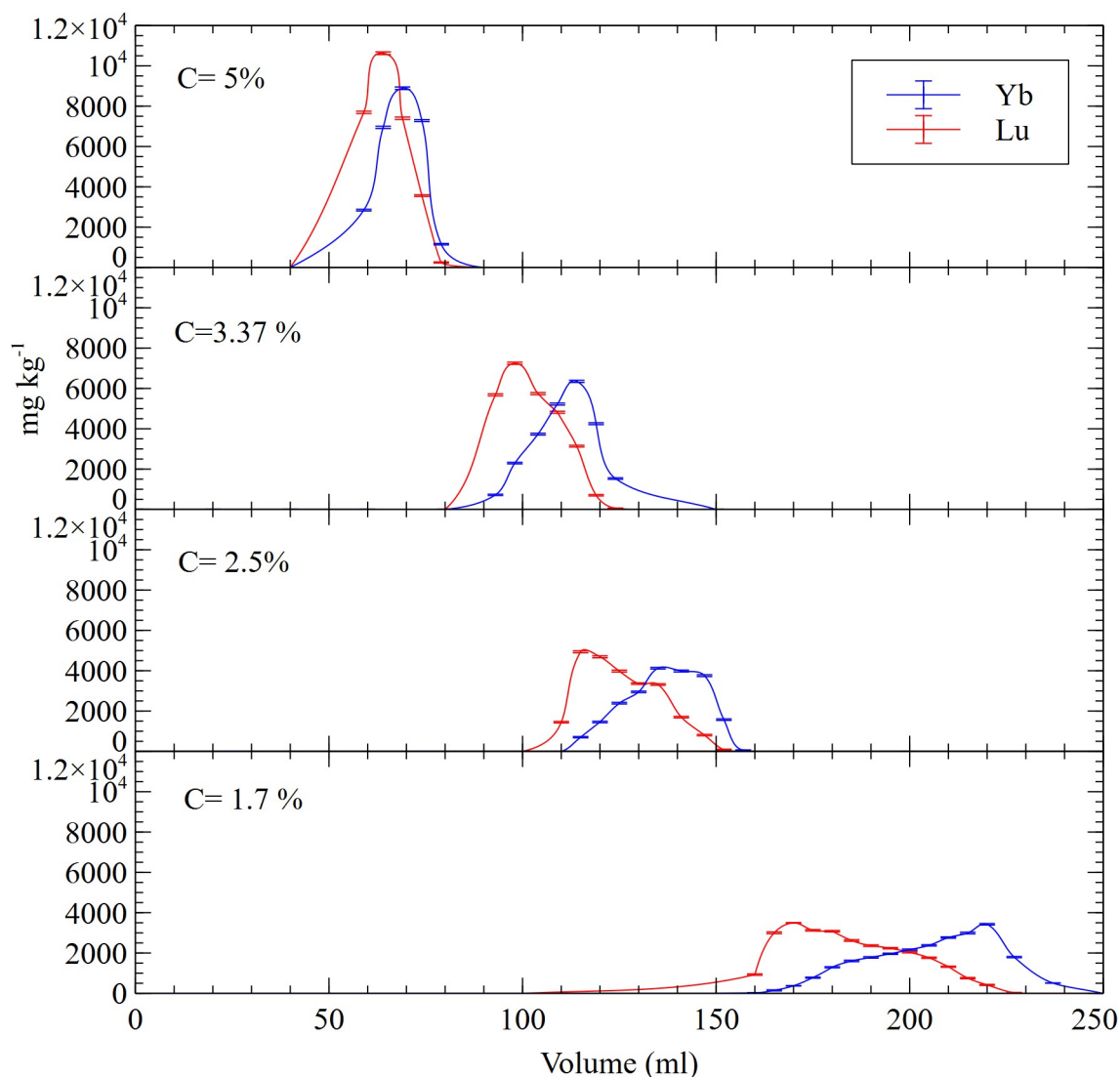


Figura 50: Separación de los iones Lu^{3+} e Yb^{3+} a distintas concentraciones a pH 4,10

2.2.3. Influencia de la forma de la resina en la separación de Lu e Yb

También influye la forma en la cual se encuentra la resina. Según la literatura, hay una mejor separación de los elementos lantánidos cuando la resina se encuentra en las formas Zn^{2+} , NH_4^+ . Para poder convertir la resina Dowex®50W-X8 a la forma NH_4^+ se usó amoníaco al 10%.

Como se observa en la figura 51, no hay mejora de la separación al convertir la muestra a la forma NH_4^+ .

Las gráficas experimentales obtenidas en las figuras 33 y 70 reflejan con claridad la separación entre los iones Lu^{+3} e Yb^{+3} por un método distinto a la técnica analítica cromato-

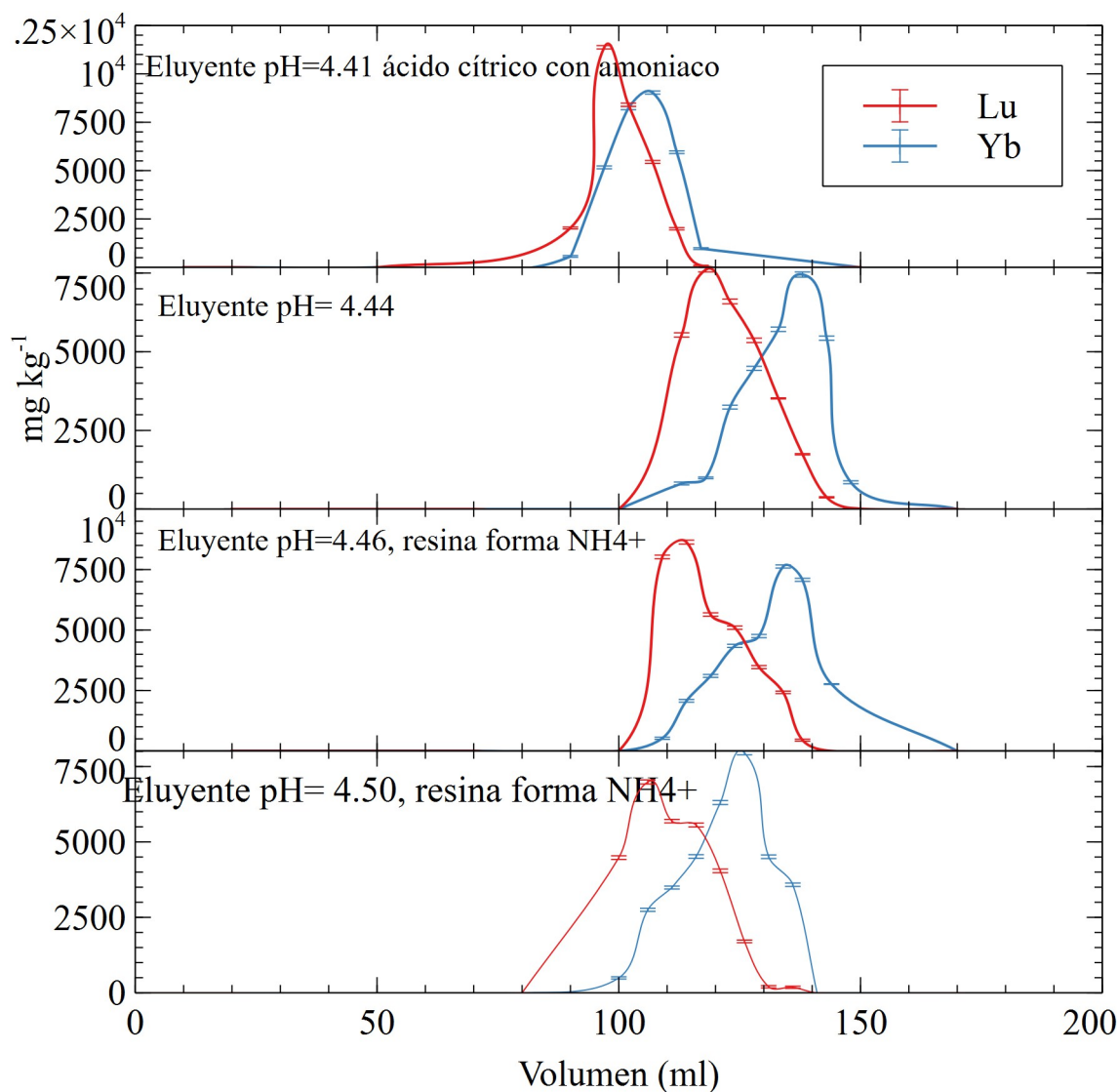


Figura 51: Separación de Lu^{3+} e Yb^{3+} a pH 4,50 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$ con la resina en distintas formas

grafía de intercambio iónico. En la tesis de Gladrow mencionada en el apartado de Parámetros Cinéticos (Gladrow, 1948) se evaluó la separación de varios elementos lantánidos, entre ellas los vecinos Praseodimio y Neodimio, usando el mismo eluyente que en el presente trabajo. El autor usó el citrato a una concentración de 5% y consideró que el pH óptimo para la separación es de 2,55. Sin embargo, las gráficas mostradas en la sección de resultados no reflejan que ocurrió una separación, pues se observa que las curvas de elución se encuentran superpuestas. Incluso en otras pruebas donde usó pares de lantánidos con mayor diferencia en el radio iónico, no obtuvo separación mayor en una sola etapa usando columnas de 175 cm. En este trabajo se partió de una concentración inicial distinta al 50-50% como la descrita en este trabajo.

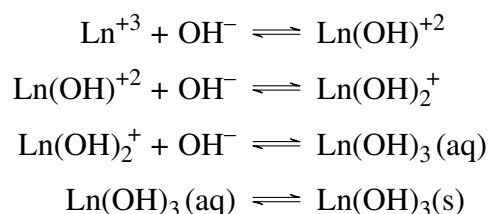
2.2.4. Elución de Lu e Yb usando EDTA como agente acomplejante

Muchos autores reportan el uso del EDTA en la separación de lantánidos con mejores resultados que los ácidos carboxílicos mostrados en la figura 5. Sin embargo, el uso de EDTA como eluyente presenta los siguientes inconvenientes:

1. El EDTA es soluble a pH mayor a 8,0 y la resina catiónica luego de ser alimentada con los iones Lu^{+3} e Yb^{+3} tiene un pH menor a 1 debido a que los óxidos de Lu e Yb fueron disueltos con HCl, por lo que tiene que ser lavada con solución alcalina previamente a la etapa de elución con EDTA para evitar que esta sal precipite en la resina. Kandil y sus colaboradores utilizaron 600 ml de NaOH 10^{-6} M para lograr la eliminación de exceso de iones H^{+} (Kandil y cols., 2010). En el presente trabajo, se realizó un exhaustivo lavado con la misma solución de NaOH, la cual tenía un pH de 8,25. Se midió el pH a los enjuagues hasta alcanzar el pH de 8,0; sin embargo, el EDTA precipitó al entrar en contacto con la resina catiónica como se observa en la figura 52.
2. Debido a que la columna descrita presenta un flujo máximo de 24 ml h^{-1} cuando está empacada, el lavado de la resina para llevarla a pH 8 toma muchas horas, lo cual es un gran inconveniente frente a la separación con ácido cítrico.
3. Soluciones de NaOH o NH_4OH más concentradas en el enjuague provocan la elución pronta y simultánea de los iones Lu^{+3} e Yb^{+3} .
4. Cotton menciona que el uso de un ion "retenedor" como el Cu^{+2} evita la precipitación del ácido $\text{H}_4(\text{EDTA})$ o de los complejos formados en la resina (S. Cotton, 2006). Esto fue demostrado en un trabajo realizado por Spedding, pero se utilizaron dos columnas conectadas en serie, la primera columna saturada de la mezcla de tierras raras y la segunda saturada con una solución de CuSO_4 . El EDTA pasa por la primera columna recogiendo las tierras raras y luego pasa por la segunda columna, en donde el EDTA que es más afín con el Cu^{+2} forman complejos y separa mejor a los lantánidos. (F. H. Spedding, Powell, y Wheelwright, 1954).
5. Spedding previamente a aquella fecha había publicado una nota corta indicando que la separación con Fe^{+3} como retenedor podía separar tierras raras adyacentes. Este método tenía el inconveniente de que tanto EDTA como Fe^{+3} requerían de pHs opuestos para mantenerse solubles, por lo que se dejó al cobre como una alternativa superior (F. Spedding, Powell, y Wheelwright, 1954).
6. De un modo similar, Ling propone hacer la separación con EDTA usando en vez de H^{+} a un metal de transición como regenerante o trabajar a una temperatura por encima

de los 90 °C a la cual es soluble el EDTA. Estos requisitos encarecen el proceso de separación (Ling y Wang, 2015). Otros investigadores aseguran que esta mejora en la separación de tierras raras es debido a la disminución de la altura de los platos teóricos (Zheng, Ling, y Sun, 1995).

Un trabajo realizado por Suzuki reporta el pH de precipitación de diversos elementos lantánidos, el cual varía de 5,74 a 7,47 desde Lu a La. Específicamente, el pH al cual precipitaría el elemento Lu es de 5,74 y el Yb es de 5,87. Al pH de 8,00 al cual se encuentra la resina acondicionada para la precipitación del EDTA deberían precipitar los hidróxidos de ambos elementos como son descritos a continuación: (Suzuki, Nagayama, Sekina, Mizuno, y Yamaguchi, 1986). No obstante, debido a que los lantánidos ligeros precipitan a un pH mayor, estos pueden ser separados usando solución amoniacal de EDTA, como la separación de La, Pr y Nd presentada por Abdou (Abdou, Abdelfattah, y Weheish, 2019).



Sin embargo, no se observó la precipitación de los hidróxidos lantánidos al momento del acondicionado de la resina con NaOH hasta alcanzar pH 8,00, sino en el momento de agregar el EDTA. Además, en la figura 33 al pH de 5,75 tampoco hubo precipitación de $\text{Lu}(\text{OH})_3$ como habría de esperarse según lo encontrado por Suzuki.

2.2.5. Elución de Lu e Yb usando buffer ácido tartárico/tartrato como agente acomplejante

En vista de que el EDTA presenta muchos inconvenientes en la separación de iones en solución ácida, se hizo una prueba con buffer de ácido tartárico/ tartrato de sodio a pH 4,50, ya que se consideró que tendría comportamiento similar al buffer de ácido cítrico/citrato de sodio. Se observó que la cantidad de NaOH necesaria para llevar el pH del ácido tartárico 0.08 mol l^{-1} a 4,50 fue bastante grande. La solución a pH 4,50 fue una solución estable; sin embargo, ocurrió la precipitación progresiva de la sal de tartrato dentro de la columna de resina Dowex 50W-X8.



Figura 52: Columna de intercambio iónico con sal de EDTA precipitada debido al cambio de pH

2.3. Conclusiones

- Se ha diseñado un método de separación de Lu^{+3} y Yb^{+3} . En una columna de vidrio conteniendo resina Dowex 50W-X8 se coloca la solución de lantánidos a separar. Usando un buffer de ácido cítrico/citrato de sodio se obtiene una separación parcial a pH de 4 - 4,5 en una sola etapa. Este ácido al tener tres grupos carboxílicos es un excelente acomplejante, pero poco eficiente al separar los cationes, ya que tiende a formar complejos polinucleares con ambos cationes.

Tal vez sea posible que la separación de elementos con diferencia mayor a un número atómico sea más prometedora, pero este escenario casi nunca se presenta, ya que en la naturaleza ocurren juntos los 17 lantánidos y la separación se realiza en grupos y en varias etapas.

- Se ha evaluado los parámetros termodinámicos pH, concentración y forma de resina. El pH es el parámetro termodinámico que más influye en la separación. El ácido cítrico forma hasta tres especies distintas dependiendo del grado de neutralidad. Se ha considerado que el pH de 4,5 es el óptimo en la separación de la pareja Lu/Yb.

El efecto de la concentración del ion ligando no tiene mucha relevancia, ya que solo genera pérdida de la resolución, lo cual es lógico, pues a menor cantidad de ligandos que ingresan a la columna, menor cantidad de complejos eluidos.

Las pruebas de separación fueron realizadas con una forma H^+ de resina. Se realizó una prueba a pH óptimo de 4,5 cambiando la resina a forma NH_4^+ , pero no se observó una mejora sustancial en la separación de los elementos Lu e Yb.

- Se ha contrastado los resultados obtenidos en la presente tesis con otros agentes eluyentes. Se realizaron pruebas con EDTA y ácido tartárico como eluyentes, pero se obtuvo la precipitación de los hidróxidos de Lu e Yb. El EDTA es soluble a pH mayor a 8, y los lantánidos forman hidróxidos insolubles a pH menor a 7. La separación de elementos lantánidos usando como eluyente el ion citrato es más eficiente que los otros ligandos EDTA y tartrato, ya que no requiere de recursos adicionales como enjuague con abundante agua alcalina, o ion retenedor.
- Se ha identificado nuevas estructuras formadas de la complejación del ácido cítrico con los iones lantánidos. El ácido cítrico por ser un ácido débil presenta sus especies desprotonadas en equilibrio. A cualquier pH hay más de dos especies existentes capaces de formar complejos con los elementos lantánidos. Por este motivo, se presentan cinco estructuras que tienen distintos ligandos.

Las estructuras de los complejos formados explican la eficacia de la separación en la columna. El ligando citrato tiene tres grupos carboxilos capaces de donar electrones

por medio de los átomos de oxígeno a los lantánidos ácidos. Cuando el grupo carboxilo se desprotona, se forma un híbrido de resonancia con una carga negativa repartida en los dos átomos de oxígeno. Mediante fuerzas electrostáticas el ligando se une al catión con carga positiva por medio del híbrido resonante formado.

Los lantánidos son elementos de gran tamaño a comparación del ácido cítrico, que es una molécula pequeña. Cuando el ácido cítrico se desprotona en el carboxilo central, tres ligandos rodean la esfera de ion lantánido, formando el complejo neutro, que se desprende de la resina con grupos funcionales aniónicos. Esta especie neutra con un catión lantánido central es la más favorable para lograr la separación de lantánidos.

A pH cercanos a 5,00, los tres grupos carboxilos se encuentran desprotonados y el principio de electroneutralidad de Pauling establece que debe haber un ligando con carga -3 unido a un lantánido con carga +3. En esta tesis se rechaza la idea de que el ion citrato actúe como un ligando tridentado y los tres grupos carboxilatos se unan a un mismo catión trivalente. En cambio, se propone que el catión trivalente se balancee con tres carboxilatos de tres citratos distintos, formando una red polimérica que entrelaza de manera indistinta a los iones Lu^{+3} o Yb^{+3} . Debido a esta unión y al intercalamiento que puede haber entre iones Lu^{+3} o Yb^{+3} , la elución de ambos es simultánea, y por ende la separación es imposible.

Así, el ligando juega un importante papel en la separación de los lantánidos. Cuando hay 3 ligandos por cada catión, los ligandos separan cada catión en la columna, pero cuando hay un ligando por catión, el ligando une a los cationes en vez de separarlos, formando estructuras como : -L-Lu-L-Yb-L-Yb-L-Lu-.

La estequiometría propuesta es consistente con el volumen de la elución que se muestra en las figuras 33 y 34. Para el complejo $(\text{HCitH}_2)_3\text{Ln}$ el ratio Lantánido:Ligando es de 3:1; para el complejo $(\text{HCitH}_2)_4\text{Ln}_2(\text{HCitH})$ es de 2.5:1; para el complejo $(\text{HCitH})_3\text{Ln}_2$ es de 1.5:1; para el complejo $(\text{HCitH})_3(\text{HCit})\text{Ln}_3$ es de 1.33:1; y para el complejo $(\text{HCit})\text{Ln}$ es de 1:1.

Los análisis por Difracción de Rayos X revelaron cuatro distintos patrones de difracción en cada rango de pH. Los patrones de difracción presentaban la reflexión más intensa en el rango de 2θ de 7-12 Angstrom. En los patrones de difracción que se consultaron de la base cristalográfica de Cambridge, también se puede observar que las intensidades mayores de las reflexiones se encuentran en los ángulos 2θ por debajo de 15 Angstrom. Éstas reflexiones intensas a bajo ángulo indican un gran tamaño de celda.

Los patrones de difracción experimentales presentan naturaleza policristalina, a excepción de uno de ellos a pH 3.00. La indización de este difractograma de polvos por

el método dicotómico dio una celda triclinica con $a= 14.6 \text{ \AA}$, $b= 8.7 \text{ \AA}$, $c= 11.6 \text{ \AA}$, $\alpha=112$, $\beta=125$, $\gamma=88$, $V=1089$.

Los resultados de los análisis por FTIR también apoyan las estructuras propuestas, ya que se observa la aparición de una señal en el rango de número de onda de 1070 cm^{-1} que explica la formación de enlaces C-O de igual longitud en los híbridos resonantes. Las muestras que tienen pH 5,00 muestran un espectro particular, ya que no muestran señal característica del -OH del carboxilo en el rango de $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ y sí del -OH del hidroxilo a 3600 cm^{-1} y un mayor número de señales características de los estiramientos de los enlaces C-O. Sin embargo, la señal de C=O a 1720 cm^{-1} aún es notoria. El diagrama de Heller indica que a este pH el ácido cítrico solo ha perdido 2 protones.

Se determinaron los siguientes parámetros cinéticos y termodinámicos para lograr la mayor separación de Lu^{+3} e Yb^{+3} pH 4,5 y concentración de 5%.

En la sección 1.7.3 se dijo que se comprobaría lo dicho por Heslop y Jones (Heslop y Jones, 1976), de que el eluyente es más eficiente a baja concentración y pH elevado. Aunque se debería ser más específico, dicho argumento es refutado con los resultados del presente trabajo, ya que las bajas concentraciones disminuyen las velocidades de elución y aumentan la resolución de los picos de ambos lantánidos y los pH elevados aumentan la constante de estabilidad de los complejos formados, siendo incluso más semejantes entre sí.

No se recomienda el uso del ácido cítrico como eluyente en separación de lantánidos; sin embargo, sí se aconseja su uso como lixiviante para la recuperación de tierras raras.

2.4. Glosario

α -HIBA Ácido alfa hidroxibutírico. Es el ácido hidroxibutírico con el grupo hidroxilo adyacente al grupo carboxilo.

Base de Datos Cristalográfica Banco de datos que almacena información sobre la estructura de los cristales. Se construye con la información publicada en artículos y su material suplementario.

Base de Datos Cristalográfica de Cambridge El más grande repositorio de pequeñas moléculas orgánicas y compuestos organometálicos. Fue fundada por Olga Kennard en 1965.

BV/h Volumen de lecho por hora.

Cámara PET Son cámaras especiales incorporadas en los Tomógrafos de Emisión de Positrones (PET). Mediante la incorporación de un radiofármaco al paciente se puede visualizar a través de un computador el funcionamiento de tejidos y órganos. A diferencia del SPECT, se realiza la detección de positrones, es decir, dos rayos gamma por dos detectores opuestos.

Cámara SPECT Similar a la cámara PET, la Tomografía Computarizada por Emisión de Fotón Único utiliza un radiofármaco de un solo fotón como el Tc-99m para poder analizar los órganos y tejidos del cuerpo o ver como fluye el torrente sanguíneo.

Celda unidad Es la unidad repetitiva más simple en un cristal. Cada celda unidad está definida en términos de puntos de red.

Cd-109 Radioisótopo de cadmio con 109 protones. Su periodo de semidesintegración es de 462 días. Emite rayos x de 22.1 keV mediante decaimiento de captura electrónica.

Detector PET Detector para Tomografía de Emisión de Positrones. Es un detector usado en la medicina nuclear para la obtención de imágenes, para diagnóstico de cáncer. Detecta pares de radiación gamma emitida por radionúclidos emisores de positrones marcados con moléculas biológicas. Están constituidas por materiales centelleadores como el NaI(Tl). En los últimos 40 años, éste material se viene reemplazando por lutecio oxiortosilicato.

Detector Si(Li) Es el corazón del sistema de los sistemas de espectroscopía de rayos X. Son semiconductores p-i-n de silicio tipo p dopados con litio. Interaccionan con los rayos X para producir una señal que se convierte a voltaje eléctrico.

DicVOL Programa para indizar patrones de difracción de polvo mediante el Método

Dicotómico. Creado por Boutiff y Louer.

Estereomicroscopio También llamado microscopio de disección, ya que permite ver los objetos pequeños en tridimensional y diseccionarlos con facilidad.

Figura de Mérito Número que indica la representatividad de la celda unidad con respecto a otras alternativas.

Indices de Miller Conjunto de tres números enteros que permiten identificar una familia de planos cristalográficos. Se representan por las letras (h,k,l). Son los recíprocos de las intersecciones del plano con los ejes (x,y,z) o (a,b,c) de la celda cristalina.

QXAS Quantitative X-Ray Analysis Software. Es un programa que permite procesar espectros de Fluorescencia de Rayos X para la realización de métodos cuantitativos y semi-cuantitativos programados por el usuario.

Radiofármaco Droga farmacéutica que contiene un radioisótopo. Se utiliza para diagnóstico o tratamiento de enfermedades.

WinPlotr Software de herramienta gráfica para difracción de polvos. Plotea data cruda proveniente de difractómetros de neutrones, rayos X y sincrotron. Se usa para seleccionar los puntos para el programa DicVOL.

Referencias

- Abdou, A., Abdelfattah, N., y Weheish, H. (2019). Development of a procedure for spectrophotometric determination of pr(iii) from rare earth elements (rees) concentrate. *SN Applied Sciences*, 1(479). doi: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0494-4>
- Abu-Elgoud, E., Ismail, Z., El-Nadi, Y., Abdelwahab, S., y Aly, H. (2019). Extraction of some rare earths elements (la, pr and er) from citrate medium using d2ehpa in kerosene. *Arabian Journal of Nuclear Science and Applications*, 52(3), 74-85. doi: 10.21608/anjsa.2019.11545.1202
- Abu-Elgoud, E., Ismail, Z., El-Nadi, Y., Abdelwahab, S., y Aly, H. (2020). Separation of cerium (iv) and yttrium (iii) from citrate medium by solvent extraction using d2ehpa in kerosene. *Chemical Papers*, 74, 2461-2469. doi: <http://doi.org/10.1017/s11696-020-01083-8>
- Adachi, G.-y., Imanaka, N., y Tamura, S. (2010). Research trends in rare earths: A preliminary analysis. *Journal of Rare Earths*, 28(6), 843 - 846. doi: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60207-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60207-6)
- Aguilar, A., Pinto, J. A., Araujo, J., Fajardo, W., Bravo, L., Pinillos, L., y Vallejos, C. (2016). Control of cervical cancer in peru: Current barriers and challenges for the future. *Molecular and clinical oncology*, 5(2), 241–245. doi: 10.3892/mco.2016.926
- Arhrland, S., Chatt, J., y Davies, N. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Reviews*, 12(3). doi: 10.1039/QR9581200265
- Baggio, R., Calvo, R., Garland, M., Peña, O., Pereg, M., y Rizzi, A. (2005). Gadolinium and neodymium citrates: Evidence for weak ferromagnetic exchange between gadolinium (iii) cations. *Inorganic Chemistry*, 44(24). doi: 10.1021/ic0510056
- Baggio, R., y Pereg, M. (2004). Isolation and characterization of a polymeric lanthanum citrate. *Inorganic Chemistry*(44), 6965-6968. doi: 10.1021/ic049165p
- Balasubramanian, P. (1994). Separation of carrier-free lutetium-177 from neutron irradiated natural ytterbium target. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 185, 305–310. doi: 10.1007/BF02041303
- Banerjee, R., Mohanty, A., Chakravarty, S., Chakladar, S., y Biswas, P. (2021). A single-step process to leach out rare earth elements from coal ash using organic carboxylic

- acids. *Hydrometallurgy*, 201, 105575. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X21000244> doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105575>
- Banerjee, S., Mra, P., y Knapp, F. (2015, 04). Lutetium-177 therapeutic radiopharmaceuticals: Linking chemistry, radiochemistry, and practical applications. *Chemical Reviews*, 115. doi: 10.1021/cr500171e
- Barrat, J., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R., Nessbit, R., y Hirata, T. (1996). Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by icp-ms after tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter*, 20(1), 133-139. doi: 10.1111/j.1751-908X.1996.tb0177.x
- Baskar, R., Lee, K. A., Yeo, R., y Yeoh, K. W. (2012). Cancer and radiation therapy: current advances and future directions. *International journal of medical sciences*, 9(3), 193–199. doi: 10.7150/ijms.3635
- Bautista, R. G. (1995). Chapter 139 separation chemistry. En (Vol. 21, p. 1 - 27). Elsevier. Descargado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127305801084> doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80108-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80108-4)
- Bhardwaj, R., Van der Meer, A., y Das, S. (2017). Separation of nuclear isomers for cancer therapeutic radionuclides based on nuclear decay after-effects. *Scientific Reports*, 2-8. doi: 10.1038/srep44242
- Bonificio, W. D., y Clarke, D. R. (2016). Rare-earth separation using bacteria. *Environmental Science & Technology Letters*, 3(4), 180-184. doi: 10.1021/acs.estlett.6b00064
- Boultif, A., y Louër, D. (2004, Oct). Powder pattern indexing with the dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, 37(5), 724–731. Descargado de <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876> doi: 10.1107/S0021889804014876
- Britannica. (2021). *Enciclopedia británica*. Los Editores de la Enciclopedia Science. Descargado de <https://www.britannica.com/science/science>
- Bushby, L. M. (2001). *Photochemistry and photophysics of lanthanide complexes* (Tesis Doctoral no publicada). University of Durham, Durham, Reino Unido.
- Cahill, C. L., de Lill, D. T., y Frisch, M. (2007). Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements. *CrystEngComm*, 9, 15-26. doi: 10.1039/B615696G
- Chakravarty, R., Das, T., Venkatesh, M., y Dash, A. (2012). An electro-amalgamation approach to produce ¹⁷⁵Yb suitable for radiopharmaceutical applications. *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology*, 100, 255-261. doi: 10.1524/ract.2012.1915
- Chauhan, G., Pant, K. K., y Nigam, K. D. P. (2015). Chelation technology: a promising green approach for resource management and waste minimization. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17, 12-40. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1039/C4EM00559G> doi: 10.1039/C4EM00559G

- Chen, M.-L., Xu, Z., y Zhou, Z.-H. (2018). Conversions of monomeric, dimeric and tetrameric lanthanum and samarium citrates with ethylenediaminetetraacetates in aqueous solutions. *Polyhedron*, 153, 213-217. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538718304029> doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.015>
- Chunbo, Y., Juzheng, L., Daqing, Z., Yijie, W., y Jiazuan, N. (1995). Lanthanide-induced shift and relaxation rate studies of the aqueous complexation of citrate. *Polyhedron*, 14(23), 3579 - 3583. Descargado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0277538795001720> doi: [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00172-0](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00172-0)
- Cieszynkowska (Puchalska), I., Żółtowska, M., y Mielcarski, M. (2014, 07). Separation of ytterbium from 177Lu/yb mixture by electrolytic reduction and amalgamation. *SOP Transactions on Applied Chemistry*, 1, 6 - 13. doi: 10.15764/STAC.2014.02002
- Cotton, A., y Geoffrey, W. (1984). *Química inorgánica básica* (Segunda Edición ed.). México D.F: Limusa.
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide and actinide chemistry*. Sussex: John Wiley Sons.
- Dash, A., Pillai, M. R. A., y Knapp, F. F. (2015, June). Production of (177)Lu for targeted radionuclide therapy: Available options. *Nuclear medicine and molecular imaging*, 49(2), 85—107. Descargado de <https://europepmc.org/articles/PMC4463871> doi: 10.1007/s13139-014-0315-z
- Dehaut, J., Williams, N. J., Shkrob, I. A., Luo, H., y Dai, S. (2016). Selective separation of trivalent f-ions using 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide ligands in ionic liquids. *Dalton Trans.*, 45, 11624-11627. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1039/C6DT01800A> doi: 10.1039/C6DT01800A
- Dev, S., Sachan, A., Dehghani, F., Ghosh, T., Briggs, B. R., y Aggarwal, S. (2020). Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 397, 124596. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720305878> doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124596>
- Dybczyński, R., Samczyński, Z., Bartosiewicz, I., Kulisa, K., Polkowska-Motrenko, H., Pyszynska, M., y Zuba, I. (2017, 01). Two new separation schemes for the group isolation of rare earth elements (ree) from biological and other matrices and their determination by icp-ms, naa and chromatographic methods. *Nukleonika*, 62. doi: 10.1515/nuka-2017-0030
- Emmett, L., Willowson, K., Violet, J., Shin, J., Blanksby, A., y Lee, J. (2017). Lutetium 177 psma radionuclide therapy for men with prostate cancer: a review of the current literature and discussion of practical aspects of therapy. *Journal of Medical Radiation Sciences*, 64(1), 52-60. Descargado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/>

abs/10.1002/jmrs.227 doi: 10.1002/jmrs.227

- Fariñas, J. C., Cabrera, H. P., y Larrea, M. T. (1995). Improvement in the ion exchange chromatographic separation of rare earth elements in geological materials for their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, 511-516. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1039/JA9951000511> doi: 10.1039/JA9951000511
- Fathollahzadeh, H., Eksteen, J., Kaksonen, A., y Watkin, E. (2019). Role of microorganism in bioleaching of rare earth elements from primary and secondary resources. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103, 1043-1057. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9526-z>
- Fitch, F., y Russel, D. (1950). The separation of the rare earths by ion exchange procedures. *Canadian Journal of Chemistry*, 29, 363-371.
- Fox, M. A., y Whitesell, J. K. (2000). *Química orgánica* (2da ed.). México D.F.: Pearson Educación.
- Fritz, J. S. (2004). Early milestones in the development of ion-exchange chromatography: a personal account. *Journal of Chromatography A*, 1039(1), 3-12. (16th International Ion Chromatography Symposium) doi: 10.1016/j.chroma.2003.12.068
- Garcia-Valls, R., Hrdlicka, A., Perutka, J., Havel, J., Deorkar, N., Tavlarides, L., ... Valiente, M. (2001, 07). Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column. *Analytica Chimica Acta - ANAL CHIM ACTA*, 439, 247-253. doi: 10.1016/S0003-2670(01)01044-3
- Gasser, M., Ismail, Z., Elgoud, E. A., Hai, F. A., Ali, O., y Aly, H. (2019). Process for lanthanides-y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120762. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419307046> doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120762>
- Gharibyan, N., Bene, B., y Sudowe, R. (2016, 07). Chromatographic separation of thulium from erbium for neutron capture cross section measurements—part i: Trace scale optimization of ion chromatography method with various complexing agents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311. doi: 10.1007/s10967-016-4926-y
- Gladrow, E. M. (1948). *The separation of the rare earths by ion exchange* (Tesis Doctoral, Iowa State College, Iowa, Estados Unidos de América). Descargado de <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/12732>
- Han, L.-J., Deng, Y.-F., y Ng, S. W. (2011, Jul). Poly[[diaqua- μ_3 -citrato-praseodymium(iii)] monohydrate]. *Acta Crystallographica Section E*, 67(7), m981. Descargado de <https://doi.org/10.1107/S1600536811023804> doi: 10.1107/S1600536811023804
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., y Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview

- of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*(3), 614–635. doi: 10.3390/resources3040614
- Harrowfield, J. (2003). The lanthanides and their interrelations with biosystems. En *Metal ions in biological systems*. CRC Press.
- Heller, A., Barkleit, A., Foerstendorf, H., Tsushima, S., Heim, K., y Bernhard, G. (2012, 10). Curium(iii) citrate speciation in biological systems: A europium(iii) assisted spectroscopic and quantum chemical study. *Dalton transactions*, 41, 13969-13983. doi: 10.1039/c2dt31480k
- Heslop, R., y Jones, K. (1976). *Inorganic chemistry : a guide to advanced study / by r. b. heslop and k. jones*. Amsterdam: ElSevier.
- IAEA. (1970). *Radioisotope x-ray spectrometry*. Viena: Autor.
- Jackson, G. E., y du Toit, J. (1991). Gadolinium(iii)in vivo speciation. part 1. a potentiometric and spectroscopic study of gadolinium(iii) citrate complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1463-1466. doi: 10.1039/DT9910001463
- Januz, W., Pikus, S., Skwarek, E., y Olszewska, E. (2020). Synthesis of citrates of selected lanthanides (er, ho and lu). *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 56(6), 225-234. doi: 10.37190/ppmp/128739
- Jenkins, R., Gould, R., y Gedke, D. (1981). *Quantitative x-ray spectrometry*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Justi, M., de Freitas, M. P., Silla, J. M., Nunes, C. A., y Silva, C. A. (2021). Molecular structure features and fast identification of chemical properties of metal carboxylate complexes by ftir and partial least square regression. *Journal of Molecular Structure*, 1237, 130405. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228602100538X> doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130405>
- Kaczmarek, M. T., Zabiszak, M., Nowak, M., y Jastrzab, R. (2018). Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. *Coordination Chemistry Reviews*, 370, 42-54. doi: 10.1016/j.ccr.2018.05.012
- Kadjane, P., Charbonnière, L., Camerel, F., Lainé, P., y Ziessel, R. (2008). Improving visible light sensitization of luminiscent europium complexes. *Journal of Fluorescence*, 18(1), 119-129. doi: 10.1007/s10895-007-0250-9
- Kandil, S., Hanafi, H., Aglan, H., y Saleh, Z. (2010, 03). Ion-exchange chromatography using citrate buffer, edta and -hiba for improving the separation of no-carrier-added ¹³⁹ce from la 2 o 3 target irradiated with 14.5 mev protons. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - J RADIOANAL NUCL CHEM*, 283, 609-614. doi: 10.1007/s10967-009-0392-0
- Karol, P. J. (1973). Rare earth separations using cation-exchange column chromatography: Comparison of -hydroxyisobutyric acid and -hydroxy methylbutyric acid as eluants. *Journal of Chromatography A*, 79, 287-291. doi: 10.1016/S0021-9673(01)85299-7

- Khandpur, R. (2015). *Handbook of analytical instruments* (third edition ed.). New Delhi: Mc Graw Hill.
- Kosynkin, V., Molchanova, T., y Zharova, E. (2017, 05). Lutetium and ytterbium separation by ion-exchange chromatography. *Atomic Energy, 121*, 1-5. doi: 10.1007/s10512-017-0225-0
- Kołodynska, D., Fila, D., Gajda, B., Gkega, J., y Hubicki, Z. (2019). Rare earth elements: Separation methods yesterday and today. En Inamuddin, M. I. Ahamed, y A. M. Asiri (Eds.), *Applications of ion exchange materials in the environment* (pp. 161–185). Cham: Springer International Publishing. Descargado de https://doi.org/10.1007/978-3-030-10430-6_8 doi: 10.1007/978-3-030-10430-6_8
- Kołodynska, D., y Hubicki, Z. (2012). Investigation of sorption and separation of lanthanides on the ion exchangers of various types. En A. Kilislioglu (Ed.), *Ion exchange technologies* (cap. 6). Rijeka: IntechOpen. Descargado de <https://doi.org/10.5772/50857> doi: 10.5772/50857
- Kumar, M. (1994). Recent trends in chromatographic procedures for separation and determination of rare earth elements. a review. *Analyst, 119*, 2013-2024. doi: 10.1039/AN9941902013
- Kumari, A., Sinha, M., Sahu, S., y Pandey, B. (2016, 06). Solvent extraction and separation of trivalent lanthanides using cyphos il 104, a novel phosphonium ionic liquid as extractant. *Solvent Extraction and Ion Exchange, 34*. doi: 10.1080/07366299.2016.1207459
- Larsson, K., y Binnemans, K. (2016, 07). Separation of rare earths by solvent extraction with an undiluted nitrate ionic liquid. *Journal of Sustainable Metallurgy, 3*. doi: 10.1007/s40831-016-0074-4
- Leskelä, M., y Niinistö, L. (1986). Chapter 56 inorganic complex compounds i. En (Vol. 8, p. 203 - 334). Elsevier. doi: 10.1016/S0168-1273(86)08006-6
- Leskelä, M., y Niinistö, L. (1987). Chapter 59 inorganic complex compounds ii. En (Vol. 9, p. 91 - 230). Elsevier. doi: 10.1016/S0168-1273(87)09005-6
- Li, F.-Y., Xu, L., Gao, G.-G., Fan, L.-H., y Bi, B. (2007). Unusual magnetic behavior of a 2d citrate-bridged dysprosium(iii) coordination polymer. *European Journal of Inorganic Chemistry, 2007(21)*, 3405-3409. Descargado de <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.200601113> doi: <https://doi.org/10.1002/ejic.200601113>
- Li, X., Wu, Y., Lun, H., Li, H., Yang, J., y Li, Y. (2017). Four isostructural lanthanide coordination polymers based on rare coordinated citric acid: Syntheses, structures, magnetisms and luminescence. *Synthetic Metals, 232*, 103-110. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677917301984> doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.009>

- Li, X.-Z., Zhou, L.-P., Liangliang, Y., Dong, Y.-M., Bai, Z.-L., Sun, X.-Q., ... Sun, Q.-F. (2018, 12). A supramolecular lanthanide separation approach based on multivalent cooperative enhancement of metal ion selectivity. *Nature Communications*, 9. doi: 10.1038/s41467-018-02940-7
- Ling, L., y Wang, N.-H. L. (2015). Ligand-assisted elution chromatography for separation of lanthanides. *Journal of Chromatography A*, 1389, 28 - 38. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.004>
- Liu, S.-G., Liu, W., Zuo, J.-L., Li, Y.-Z., y You, X.-Z. (2005). Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide(iii) polymeric complexes constructed by citric acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(3), 328-330. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700305000146> doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.01.006>
- Liu, S.-J., Cao, C., Xie, C.-C., Zheng, T.-F., Tong, X.-L., Liao, J.-S., ... Bu, X.-H. (2016). Tricarboxylate-based gdiii coordination polymers exhibiting large magnetocaloric effects. *Dalton Trans.*, 45, 9209-9215. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1039/C6DT01349J> doi: 10.1039/C6DT01349J
- Liu, S.-J., Xie, C.-C., Jia, J.-M., Zhao, J.-P., Han, S.-D., Yu, C., ... Bu, X.-H. (2014). Low-dimensional carboxylate bridged gd(iii) complexes for magnetic refrigeration. *Chemistry an Asian Journal*(9), 1116-1122. doi: 10.1002/asia.201301586
- Mahamane, I. B., Kaftaanoglu, S. I., y Caglayan, M. G. (2020). Fluorescence detection of ethylmorphine through terbium complex. *Spectroscopy Letters*, 53(7), 523-528. doi: <https://doi.org/10.1080/00387010.2020.1792501>
- Mattocks, J. A., y Cotruvo, J. A. (2020). Biological, biomolecular, and bio-inspired strategies for detection, extraction, and separations of lanthanides and actinides. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 8315-8334. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1039/D0CS00653J> doi: 10.1039/D0CS00653J
- Max-Hansen, M. (2014). *Modeling and optimization of rare earth element chromatography* (Tesis Doctoral no publicada). Universidad de Lund, Lund, Suecia.
- Merdoud, O., Cameselle, C., Boulakradeche, O., y Akretche, D. (2016, 10). Removal of heavy metals from contaminated soil by electrodialytic remediation enhanced with organic acids. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 18. doi: 10.1039/C6EM00380J
- Moeller, T. (1973). 44 - the lanthanides. En T. Moeller (Ed.), *The chemistry of the lanthanides* (p. 1-101). Pergamon. doi: 10.1016/B978-0-08-018878-2.50005-2
- Moldoveanu, G., y Papangelakis, V. (2021). Chelation-assisted ion-exchange leaching of rare earths from clay minerals. *Metals*, 11(8), 1265. doi: <https://doi.org/10.3390/met11081265>
- Montross, S., Yang, J., Britton, J., McKoy, M., y Verba, C. (2020). Leaching of rare earths elements fom central appalachion coal seam underclays. *Minerals*, 10(6), 577. doi:

<https://doi.org/10.3390/min10060577>

- Müller, C., van der Meulen, N., Benešová, M., y Schibli, R. (2017, 09). Therapeutic radiometals beyond 177 lu and 90 y: Production and application of promising α -particle, β -particle, and auger electron emitters. *Journal of Nuclear Medicine*, 58, 91S-96S. doi: 10.2967/jnumed.116.186825
- Nash, K., y Jensen, M. (2000). Chapter 180 analytical separation of the lanthanides: Basic chemistry and methods. En *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 28, p. 311 - 371). Elsevier. doi: 10.1016/S0168-1273(00)28008-2
- Nash, K. L. (1994). Chapter 121 separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides. En *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 18, p. 197 - 238). Elsevier. doi: 10.1016/S0168-1273(05)80044-3
- NCBI. (2021). *Cid 3048644 lutetium citrate*. Descargado de <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lutetium-citrate>
- Okayasu, Y., Kamebushi, H., y Yuasa, J. (2018). The effect of ligand symmetry on radiometric luminescence characteristics of lanthanides. *Dalton Transactions*, 47(19), 6779-6786. doi: 10.1039/c8dt00898a
- Optical properties of trinuclear citrate complexes containing 4f and 5f block metals. (2018). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91(6), 882-890. doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170419>
- Orhanovic, Z., Pokric, B., Füredi, H., y Branica, M. (1966). Precipitation and hydrolysis of metallic ions iii: Study on the solubility of yttrium and some rare earths hydroxides. *Croatia Chemica Acta*, 38, 269-276.
- Park, U.-J., Choi, K.-H., Lee, J.-S., Cho, E.-H., y Yu, K.-H. (2016, 05). Reversed-phase ion-pair liquid chromatography for the purification of 177lu. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310. doi: 10.1007/s10967-016-4847-9
- Pearson, R. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539. doi: 10.1021/ja00905a001
- Powell, J. (1979). Chapter 22: Separation chemistry. En (Vol. 3, p. 81-109). Elsevier. doi: 10.1016/S0168-1273(79)03005-1
- Prodius, D., y Mudring, A.-V. (2016). Chapter 294: Coordination chemistry in rare earths containing ionic liquids. En *Handbook of the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 50, p. 305-420). Elsevier. doi: 10.1016/bs.hpre.2016.09.002
- Rashad, M., Kassab, W., Fathy, W., y El-Sheik, E. (2021). Non-conventional recovery of uranium and associated valuable metals from rosetta monazite mineral concentrate. *International Journal of environmental analytical chemistry*. doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1934831>
- Reisdörfer, G., Bertuol, D., y Tanabe, E. H. (2019). Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids. *Minerals Engineering*, 143,

105938. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687519303498> doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105938>
- Royen, H. (2016, sep). *Rare earth elements: Separation, purification and recycling* (n.º C211). Estocolmo.
- Rudnick, R., y S.Gao. (2014). *Composition of the continental crust* (Vol. 4). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7-00301-6
- Shang, T., y Sun, J. (2006, 12). Poly[[aquasamarium(iii)]-4-citrato-4o:o:o:o]. *Acta Crystallographica Section E*, 62, m3242-m3244. doi: 10.1107/S1600536806045715
- Smith, G., y Synder, R. (1979). F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *Journal of Applied Crystallography*, 12(1), 60-65. doi: 10.1107/s002188987901178x
- Smith, P. M. (2000). *The development of a lutetium recovery plant* (Tesis Doctoral no publicada). Universidad de Tennessee, Knoxville, Estados Unidos de América.
- Spedding, F., Powell, J., y Wheelwright, E. (1954). The separation of adjacent rare earths with ethylenediamine tetraacetate acid by elution from an ion exchange resin. *Journal of the American Chemical Society*, 612–613. doi: 10.1021/ja01631a091
- Spedding, F. H., Fulmer, E. I., Powell, J. E., y Butler, T. A. (1950). The separation of rare earths by ion exchange. v. investigations with one-tenth per cent. citric acid-ammonium citrate solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 72(6), 2354-2361. doi: 10.1021/ja01162a004
- Spedding, F. H., Powell, J. E., y Wheelwright, E. J. (1954). The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylenediamine tetraacetate solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 76(9), 2557-2560. doi: 10.1021/ja01638a075
- Starý, J. (1966). Talanta review11for reprints of this review see publisher's announcement at the end of this issue. *Talanta*, 13(3), 421 - 437. Descargado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039914066800607> doi: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(66\)80060-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(66)80060-7)
- Suzuki, Y., Nagayama, T., Sekina, N., Mizuno, A., y Yamaguchi, K. (1986). Precipitation incidence of the lanthanoid (iii) hydroxides. *Journal of the less-common metals*, 126, 351–356.
- Tamain, C., Bonato, L., Aupiais, J., Dumas, T., Guillaumont, D., Barkleit, A., ... Moisy, P. (2020). Role of the hydroxo group in the coordination of citric acid to trivalent americium. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020(14), 1331-1344. doi: 10.1002/ejic.202000124
- Tan, Q., Li, J., y Zeng, X. (2015). Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: A review. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 45(7), 749–776. doi: 10.1080/10643389.2014.900240

- Tapas, D., y Banerjee, S. (2016). Theranostic applications of lutetium-177 in radionuclide therapy. *Current Radiopharmaceuticals*, 9(1), 94-101. doi: 10.2174/1874471008666150313114644
- Tarasov, V., Andreev, O., Romanov, E., Kuznetsov, R., Kupriyanov, V., y Tselishchev, I. (2015, 03). Production of no-carrier added lutetium-177 by irradiation of enriched ytterbium-176. *Current radiopharmaceuticals*, 8. doi: 10.2174/1874471008666150312160855
- Thompson, L. (1979). Chapter 25 : Complexes. En *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 3, p. 209-297). Elsevier. doi: 10.1016/s0168-1273(79)03008-7
- Trikha, R., Sharma, B., Sabharwal, K., y Prabhu, K. (2015, 09). Elution profiles of lanthanides with -hydroxyisobutyric acid by ion exchange chromatography using fine resin. *Journal of separation science*, 38, 3810-3811. doi: 10.1002/jssc.201500628
- Vanhoyland, G., Pagnaer, J., D'Haen, J., Mullens, S., y Mullens, J. (2005). Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate [La(c6h5o7)(h2o)2]·h2o. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(1), 166-171. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459604005894> doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.042>
- V.Leeanupan, y P.Kewsuwan. (1986). X-ray fluorescence analysis using the filter paper method for the determination of la, pr and nd in solution. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, Letters*, 108(5), 289-295. doi: 10.1007/BF02165187
- Wade, L. (1995). *Química orgánica* (Segunda Edición ed.). México D.F.: Pearson Educación.
- Walton, H. F. (1970). *Principios y métodos de análisis químico*. México D.F.: Reverté Mexicana.
- Wang, G., Zhang, S., Li, T., Xu, X., Zhong, Q., Chen, Y., ... Li, Y. (2015, 06). Application of response surface methodology for the optimization of lead removal from contaminated soil using chelants. *RSC Adv.*, 5, 58010-58018. doi: 10.1039/C5RA06977G
- Wang, K., Adidharma, H., Radosz, M., Wan, P., Xu, X., Russell, C. K., ... Yu, J. (2017, 1). Recovery of rare earth elements with ionic liquids. *Green Chemistry*, 19(19). doi: 10.1039/c7gc02141k
- Wang, Z., Ma, G., y Li, D. (1998). Extraction and separation of heavy rare earth (iii) with extraction resin containing di-(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid (cyanex 272). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16(3), 813-828. doi: 10.1080/07366299808934554
- Weng, S.-F., Wang, Y.-H., y Lee, C.-S. (2012). New metal-organic frameworks of [m(c6h5o7)(c6h6o7)(c6h7o7)(h2o)] · h2o (m=la, ce) and [ce2(c2o4)(c6h6o7)2] · 4h2o. *Journal of Solid State Chemistry*, 188, 77-83. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459612000606> doi:

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.046>

- Yamabe, T., y Hayashi, T. (1973). Elution behaviour of the rare earth elements on a mixed ion-exchange column. *Journal of Chromatography A*, 76(1), 213-220. doi: 10.1016/S0021-9673(01)97794-5
- Yan, C., Jia, J., Liao, C., Wu, S., y Xu, G. (2006). Rare earth separation in china. *Tsinghua Science and Technology*, 11(2), 241–247. doi: 10.1016/s1007-0214(06)70183-3
- Yelkenci, E., y Öztekin, N. (2017). Separation and sensitive detection of lanthanides by capillary electrophoresis and contactless conductivity detection. *Journal of Chromatographic Science*, 55(4), 465–470. doi: 10.10933/chromsci/bmw200
- Yuan, D.-Q., Xu, Y.-Q., Wu, M.-Y., y Hong, M.-C. (2005). Poly[[aquaneodymium(iii)]-5-citrato]. *Acta Crystallographica Section E*, 61(1), m108-m109. Descargado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S1600536804032210> doi: <https://doi.org/10.1107/S1600536804032210>
- Zabiszak, M., Nowak, M., Taras-Goslinska, K., Kaczmarek, M. T., Hnatejko, Z., y Jastrzab, R. (2018). Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 182, 37 - 47. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017
- Zhang, Z., Jia, Q., y Liao, W. (2015). Chapter 277 progress in the separation processes for rare earth resources. En (Vol. 48, p. 287 - 376). Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-444-63483-2.00004-1
- Zheng, Z., Ling, D., y Sun, Y. (1995). Production of rare-earth oxides of high purity. *Journal of Chromatography A*, 707(2), 131-135. (11th International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography) doi: 10.1016/0021-9673(95)00141-9
- Zhou, R.-S., Song, J.-F., Yang, Q.-F., Xu, X.-Y., Xu, J.-Q., y Wang, T.-G. (2008). Syntheses, structures and magnetic properties of a series of 2d and 3d lanthanide complexes constructed by citric ligand. *Journal of Molecular Structure*, 877(1), 115-122. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286007004905> doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.07.027>
- Çiftçi, E., Kaya, M., Arıcı, M., y Yeşilel, O. Z. (2020). Two copper(ii) coordination polymers constructed from 3,3-dimethylglutarate and citrate ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128695. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286020310206> doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128695>

Apéndice A

Cálculo de la sensibilidad del equipo de Fluorescencia de Rayos X

En el trabajo expuesto se ha considerado la separación de los elementos lantánidos partiendo de concentraciones de 1000 mg kg^{-1} , lo cual no fue escogido de manera arbitraria. Dado que los reactivos de óxido de yterbio y óxido de lutecio son costosos y vienen en presentaciones de 10 g y 25 g, respectivamente, se debe diseñar el experimento usando la mínima cantidad detectable por la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

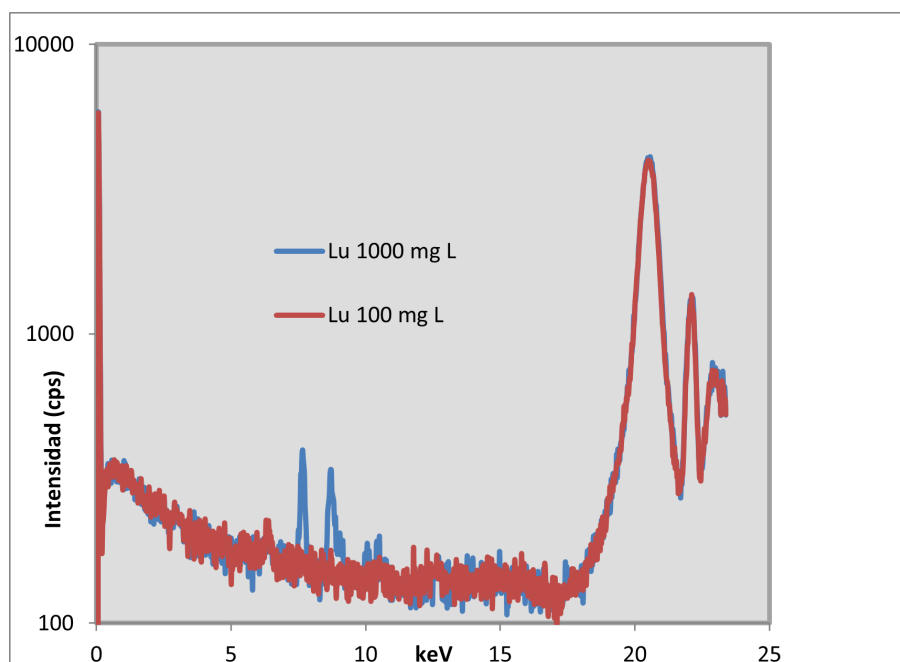


Figura 53: Espectros de soluciones de Lu a 100 y 1000 ppm. Solo la solución a 1000 ppm da señales de energía en el equipo de FRX con detector de Si(Li)

En la figura 53 se muestran las señales obtenidas para una solución de 99.79 mg kg^{-1}

y 997.9 mg kg^{-1} en el equipo de Fluorescencia de Rayos X con detector de Si(Li). Con la concentración de la primera solución no se obtuvo respuesta, ya que se observa el espectro de color rojo igual que el fondo o background. La solución de 997.9 mg kg^{-1} muestra a los picos $L\alpha$ a 7.65 keV y $L\beta$ a 8.61 keV en el espectro de color azul. Debido a que los elementos con números atómicos consecutivos tienen igual eficiencia de generar fluorescencia se asumió que la sensibilidad para el elemento Yb era la misma que la del Lu. Esta prueba de sensibilidad fue de utilidad para determinar la cantidad de Lu_2O_3 y Yb_2O_3 , con la cual se debía alimentar la columna de separación. En la figura 53 se muestran ambos espectros en escala logarítmica y con el rango de energía de 0 a 25 keV.

Apéndice B

Curva de Calibración para Lu e Yb

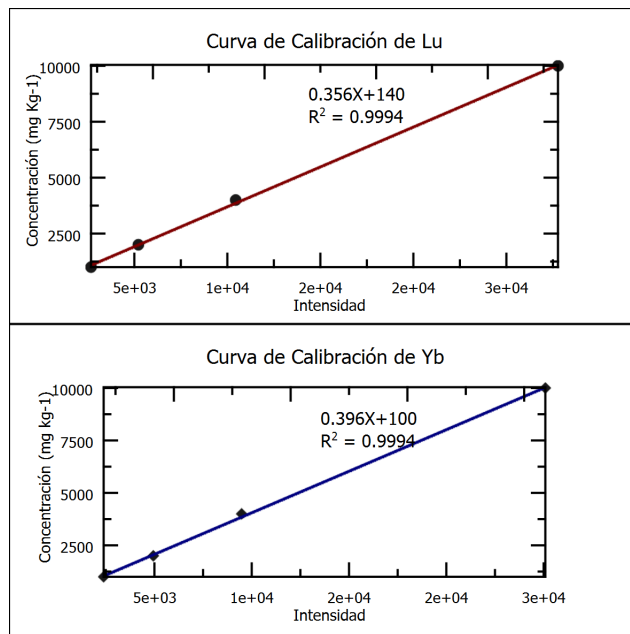


Figura 54: Curva de calibración para Lu e Yb con detector de Si(Li) y fuente de Cd-109.

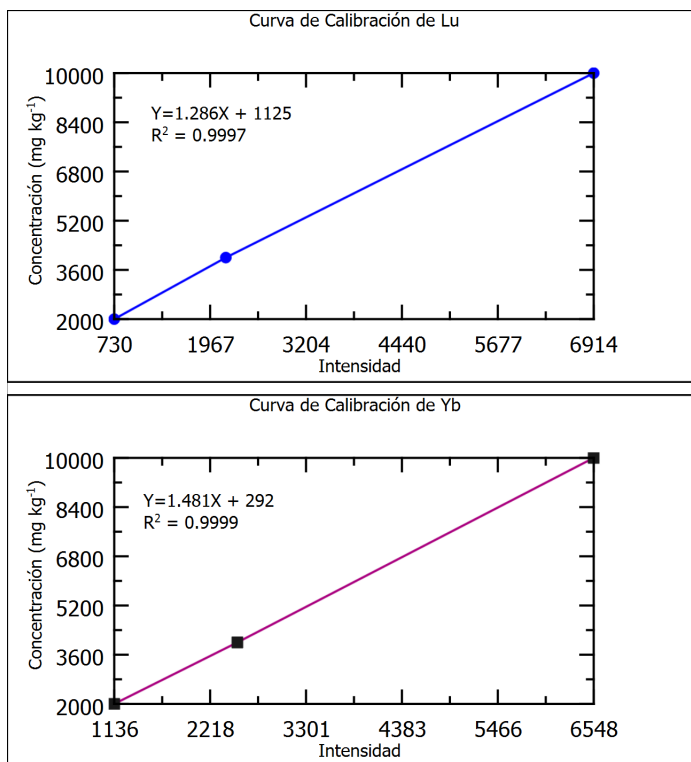


Figura 55: Curva de calibración para Lu e Yb con detector de deriva de silicio y tubo de Ag a 30 kV y 60 mA.

Apéndice C

Espectros FRX

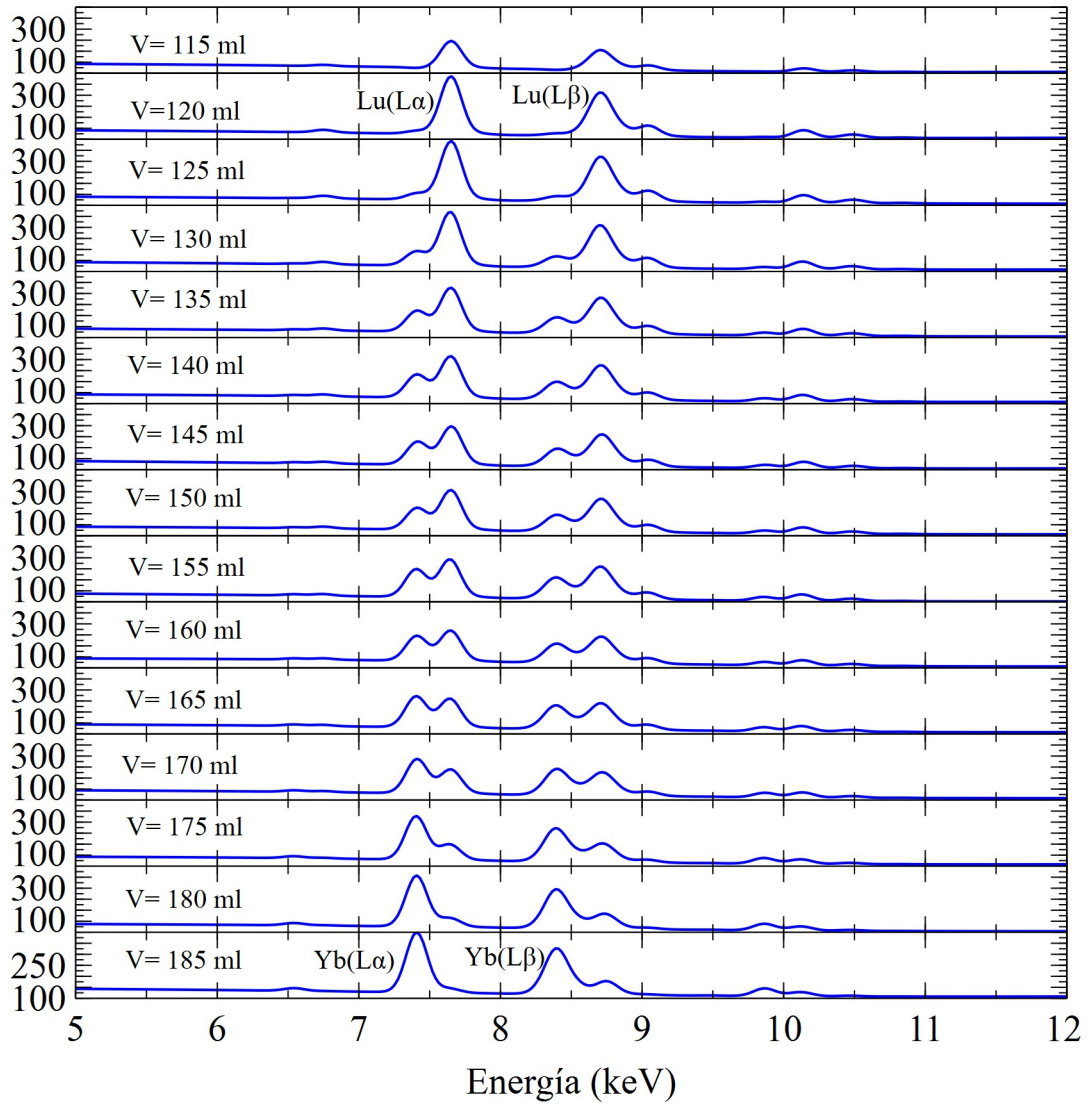


Figura 56: Espectros obtenidos para el buffer a $pH= 3.07$ y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.

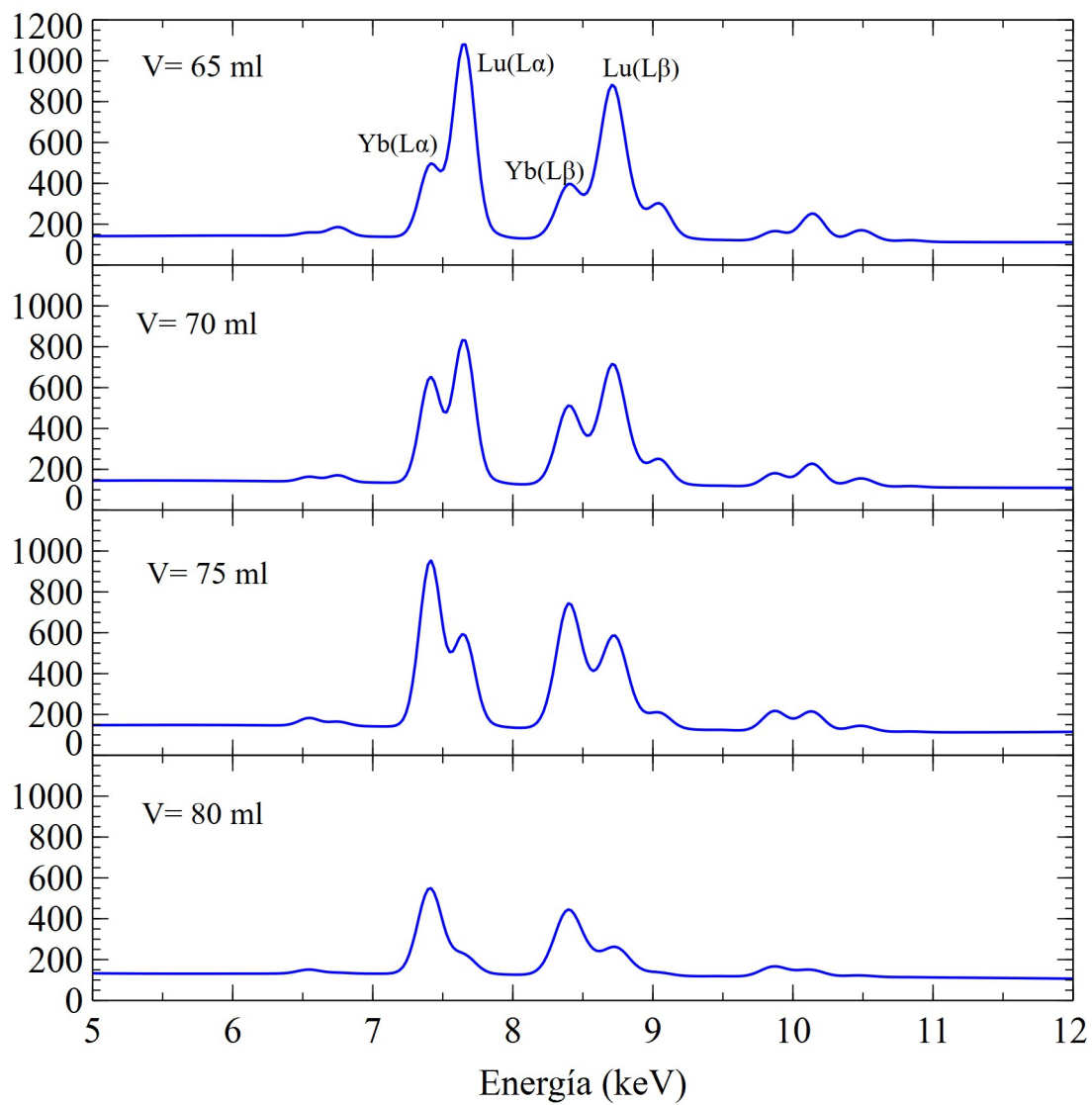


Figura 57: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.07 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.

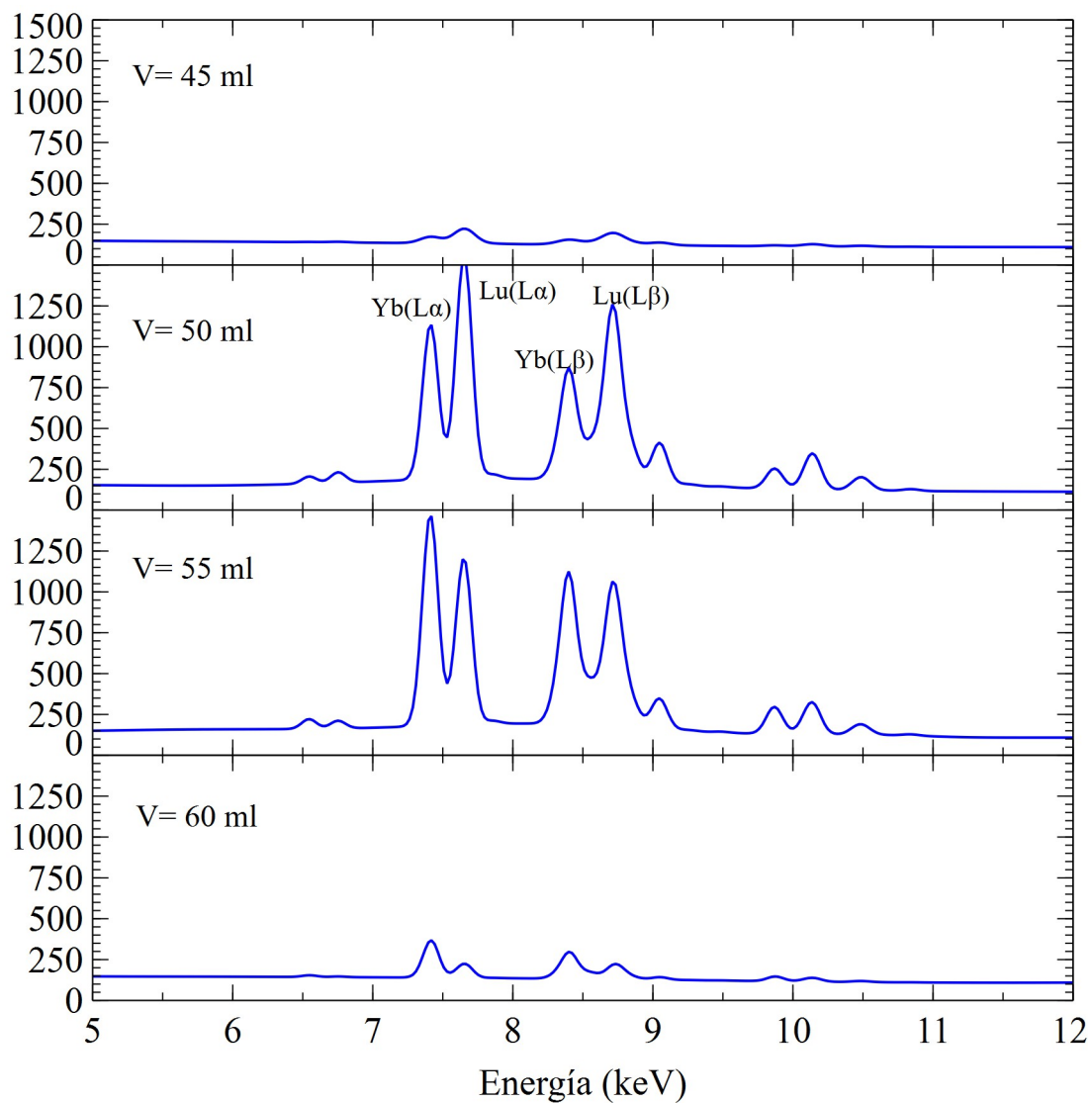


Figura 58: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 5.07 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.

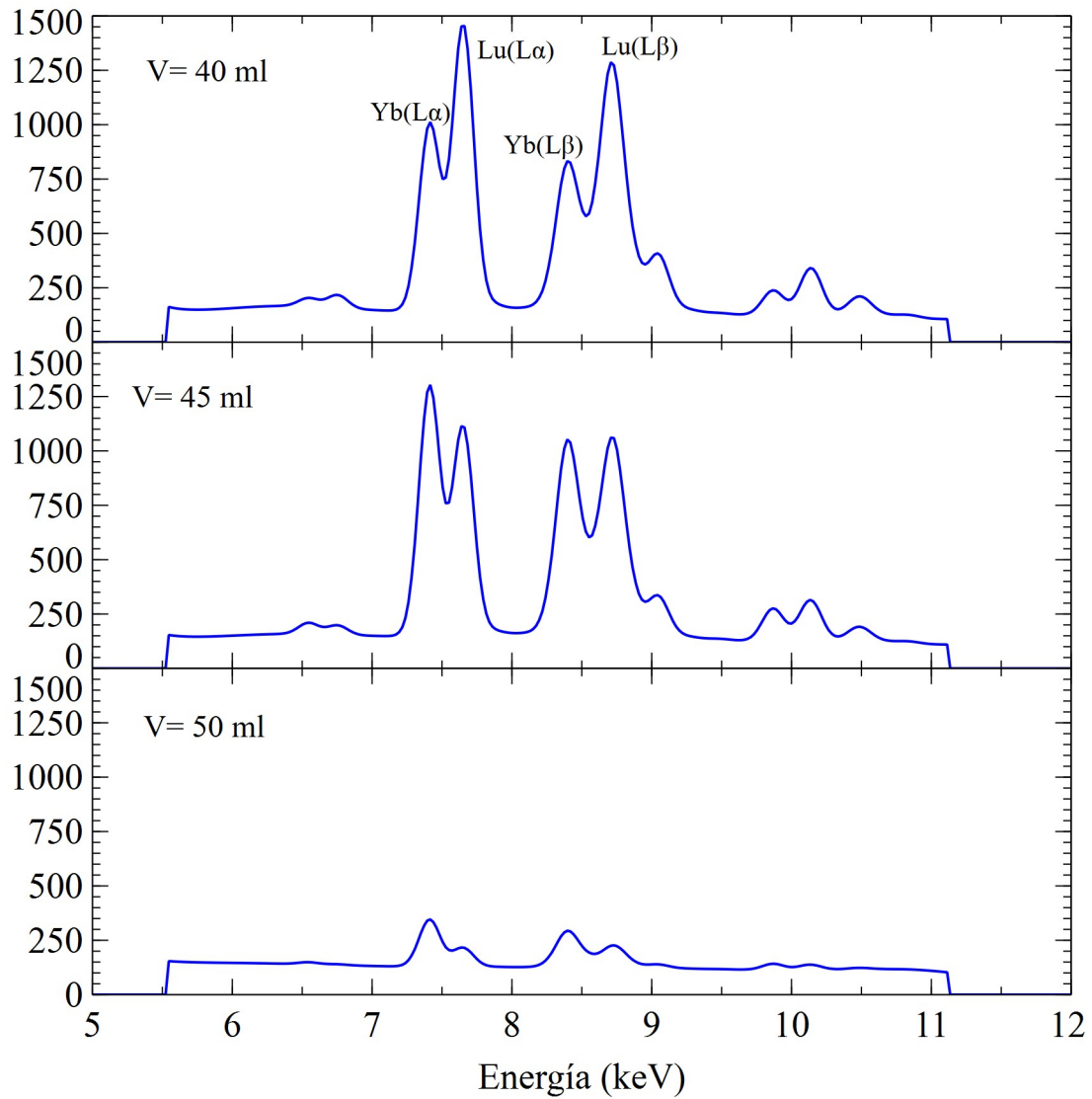


Figura 59: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 5.38 y concentración de 5%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.

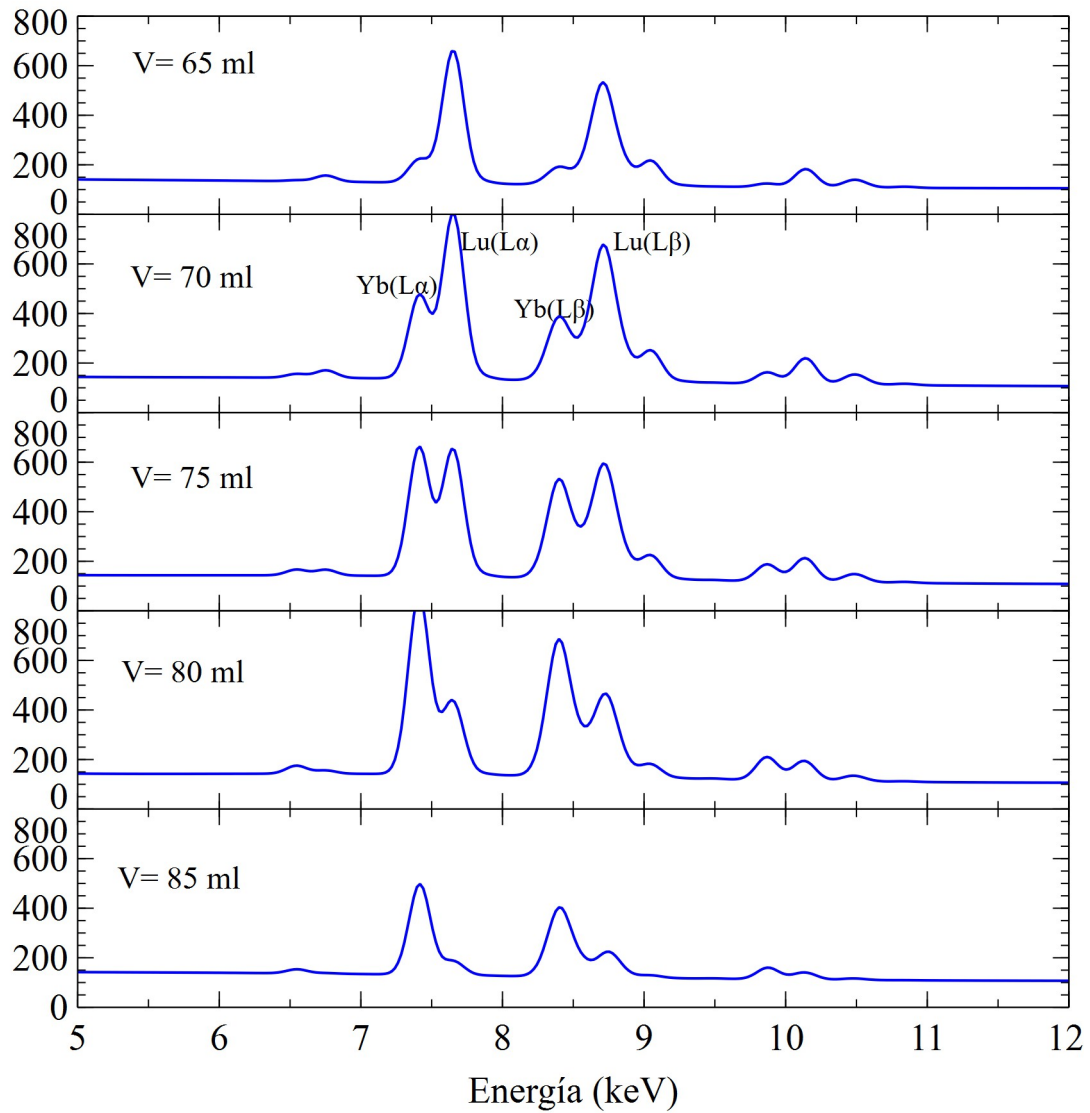


Figura 60: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 3.07 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de Si(Li) con fuente radioactiva de Cd-109. Fuente de alta tensión a -500 V.

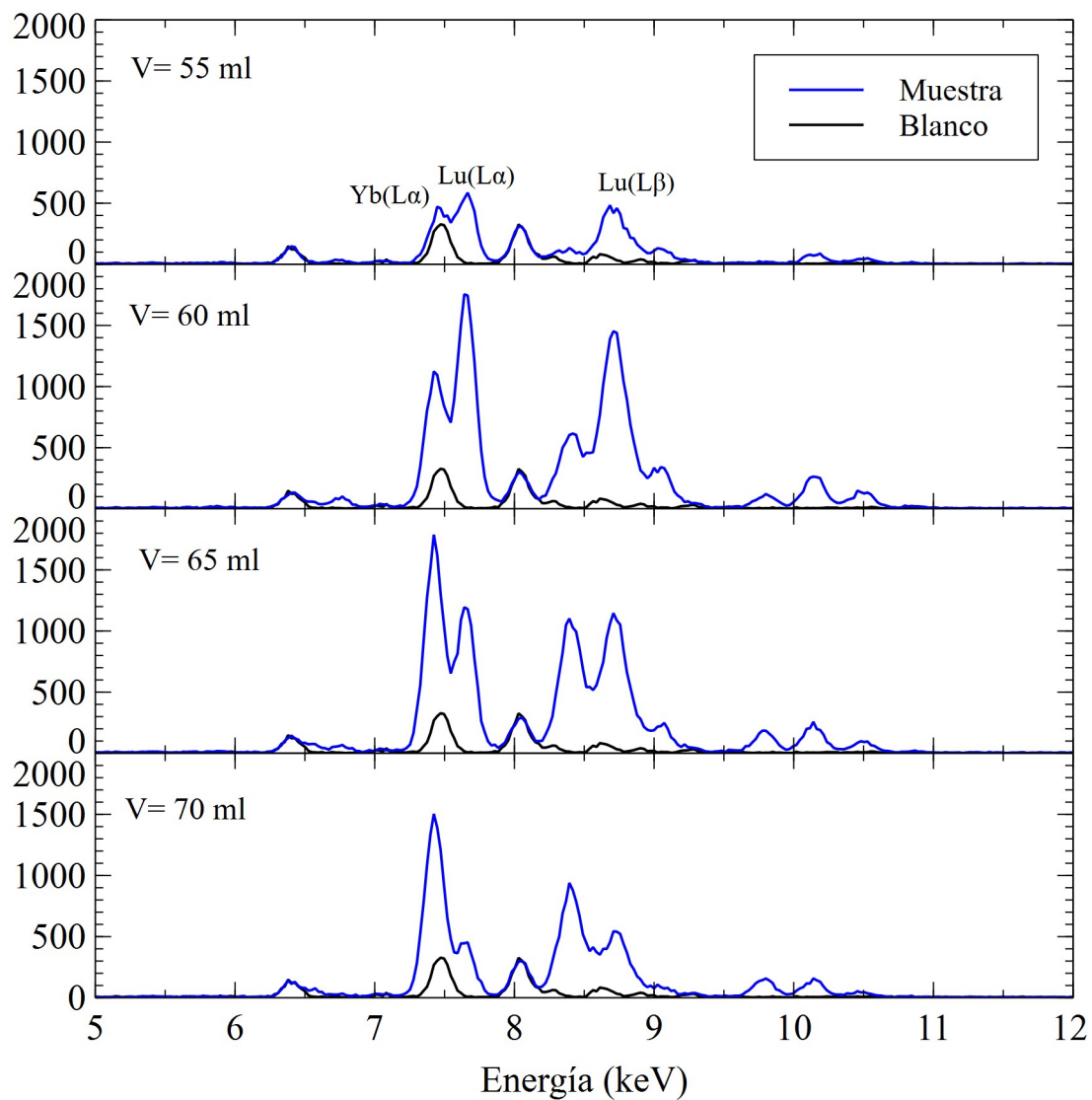


Figura 61: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.02 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.

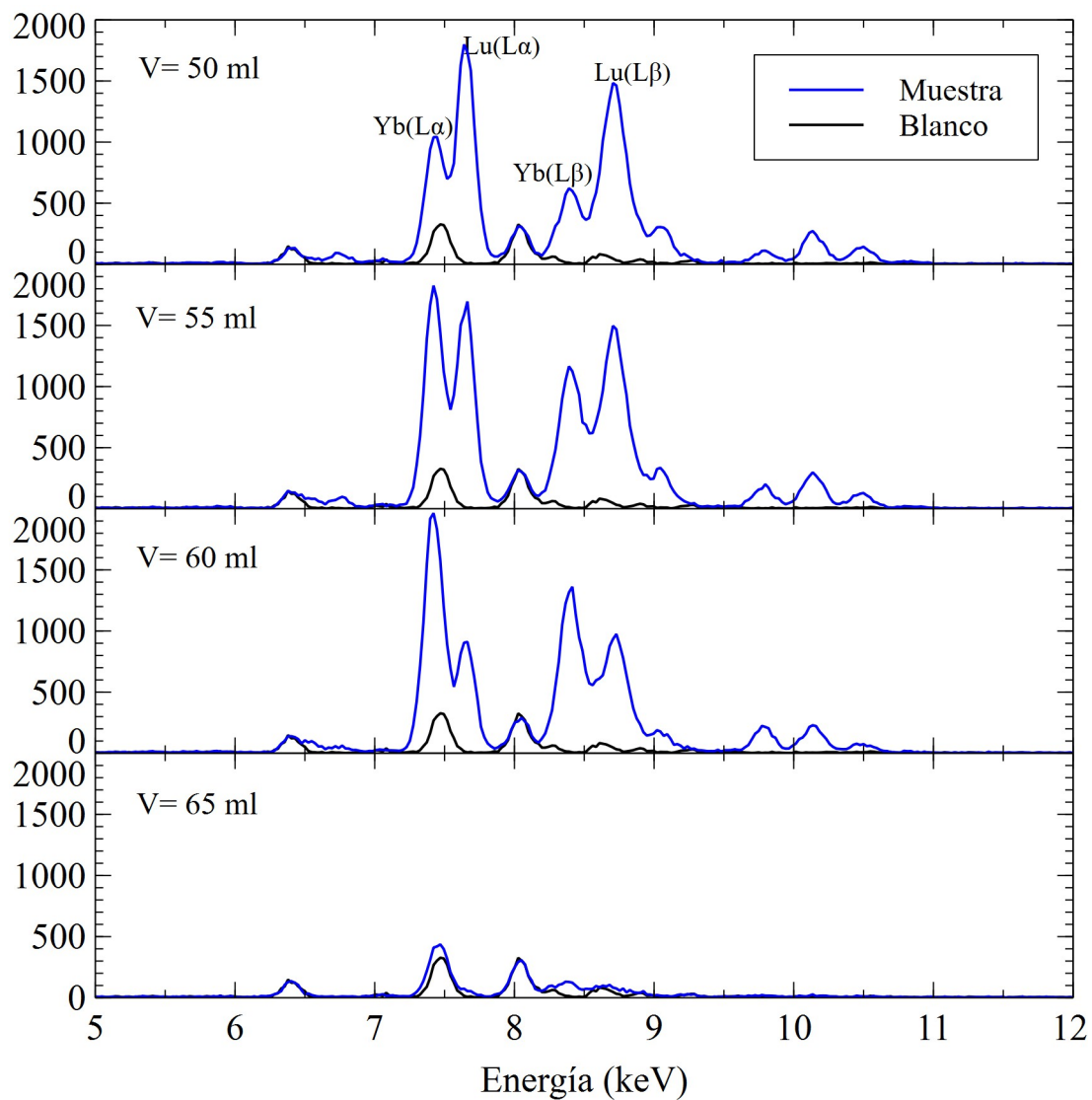


Figura 62: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.56 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.

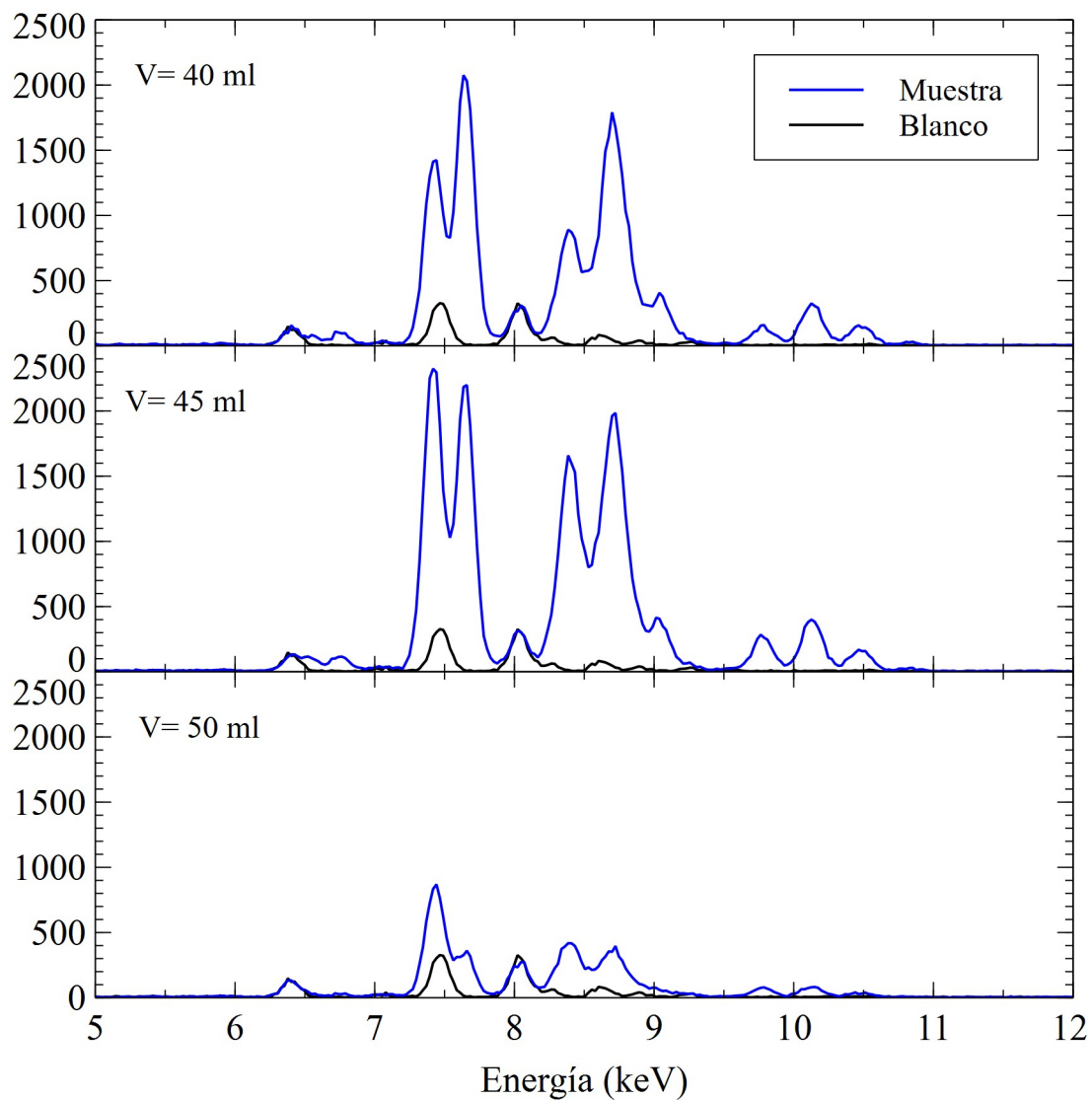


Figura 63: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 4.98 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.

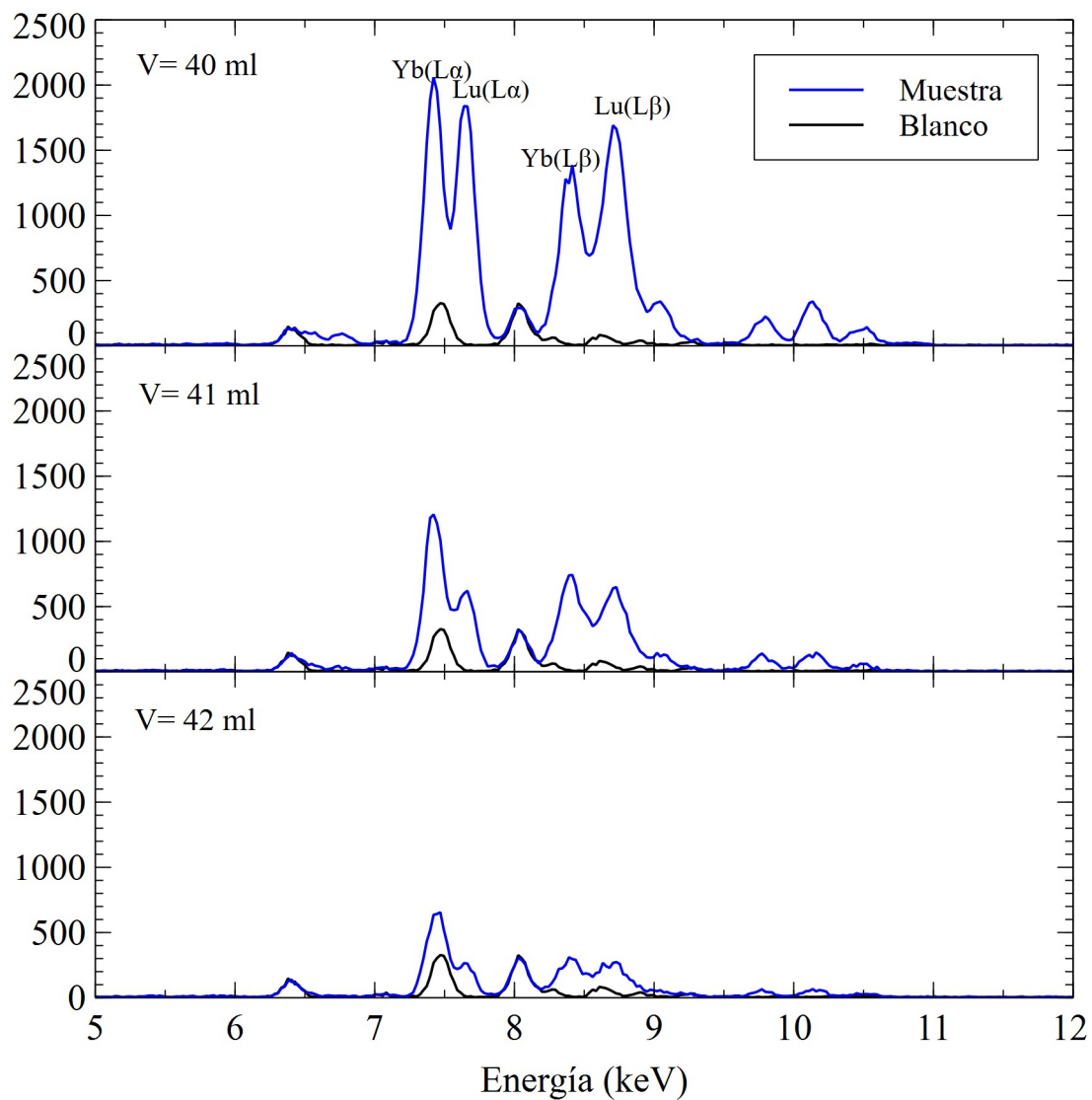


Figura 64: Espectros obtenidos para el buffer a pH= 5.75 y concentración de 10%. Eje Y: Número de cuentas (adimensional) Detector de deriva de silicio con tubo de plata a 30 kV y 60 mA.

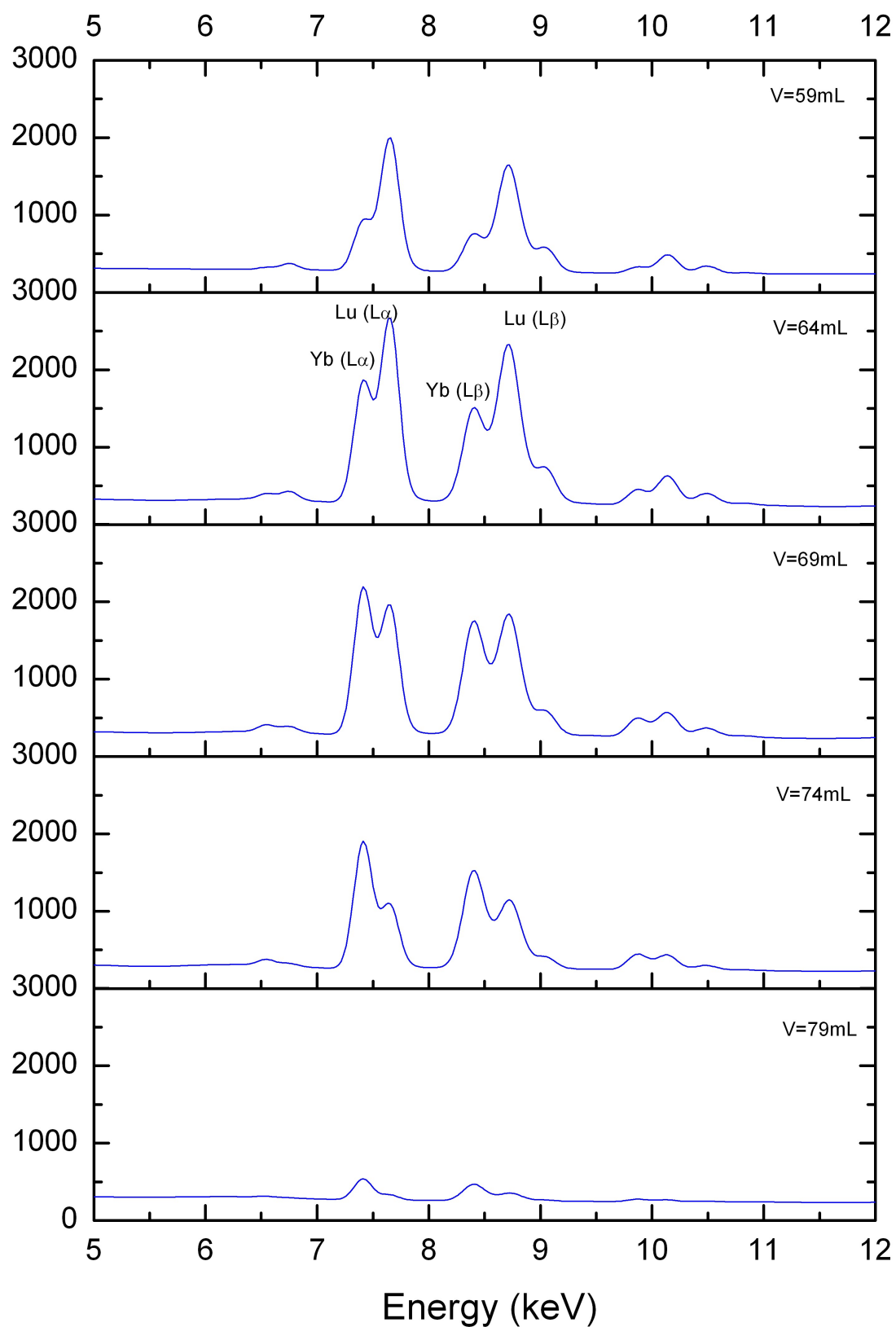


Figura 65: Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,080 \text{ mol l}^{-1}$

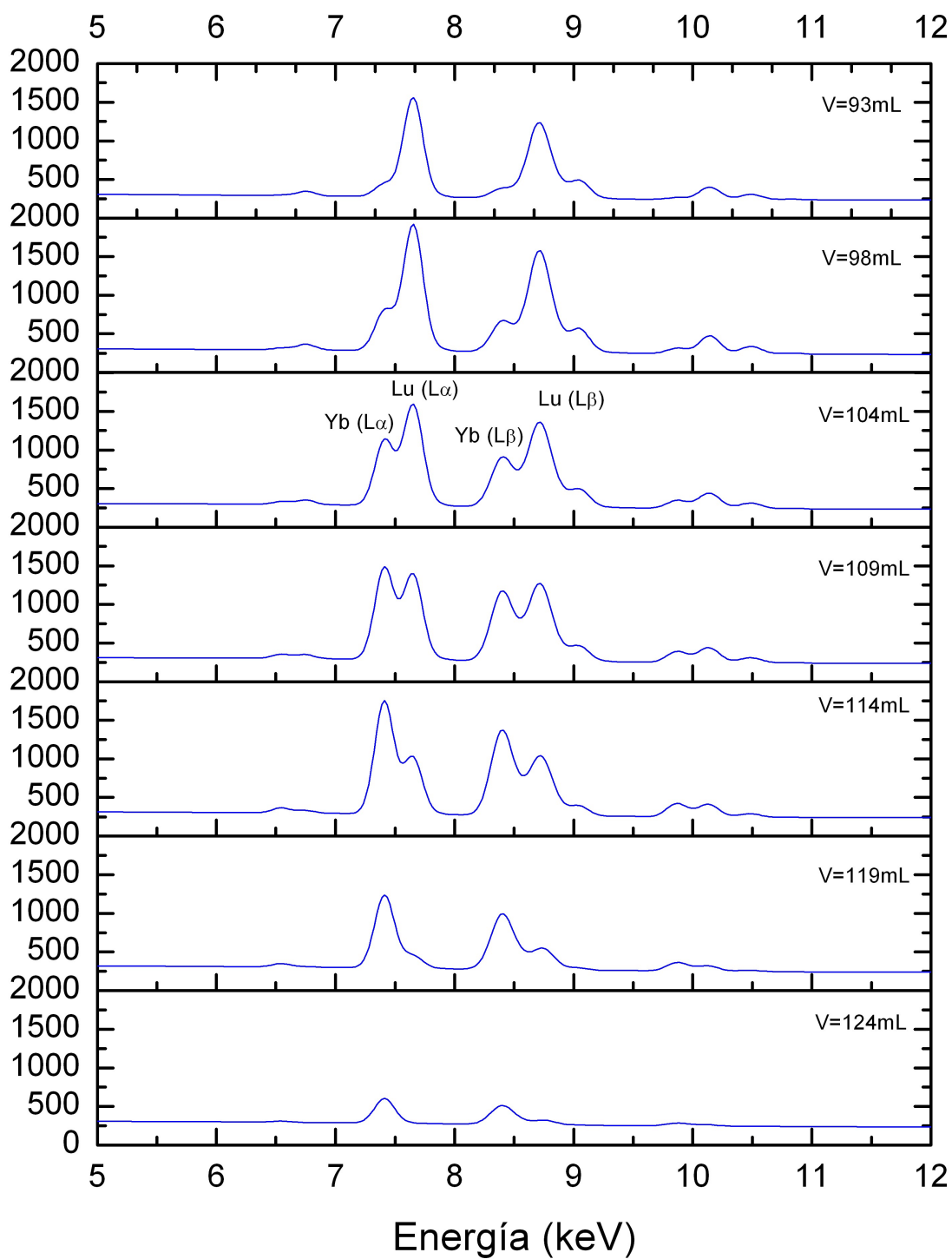


Figura 66: Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,054 \text{ mol l}^{-1}$

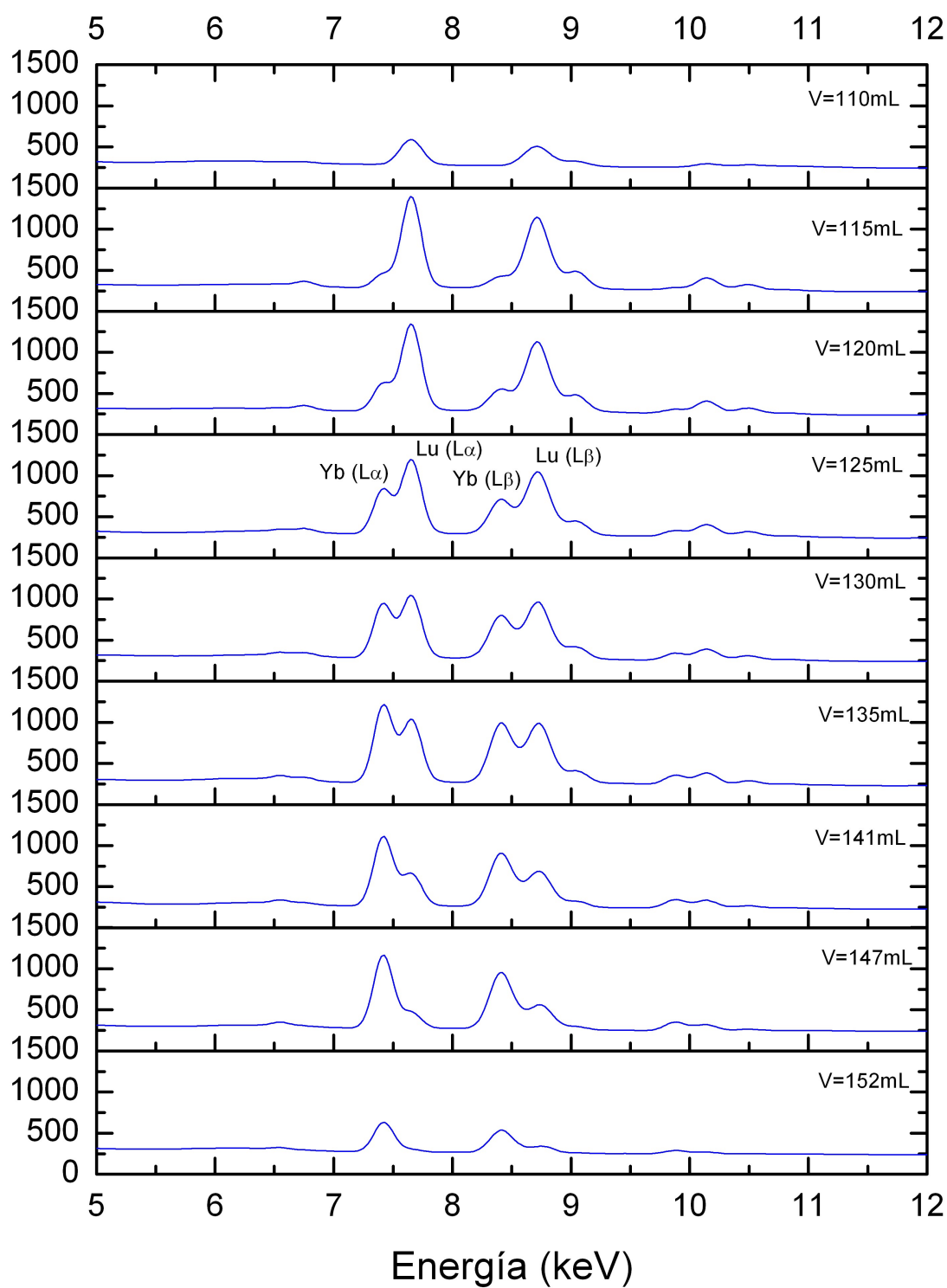


Figura 67: Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,041 \text{ mol l}^{-1}$

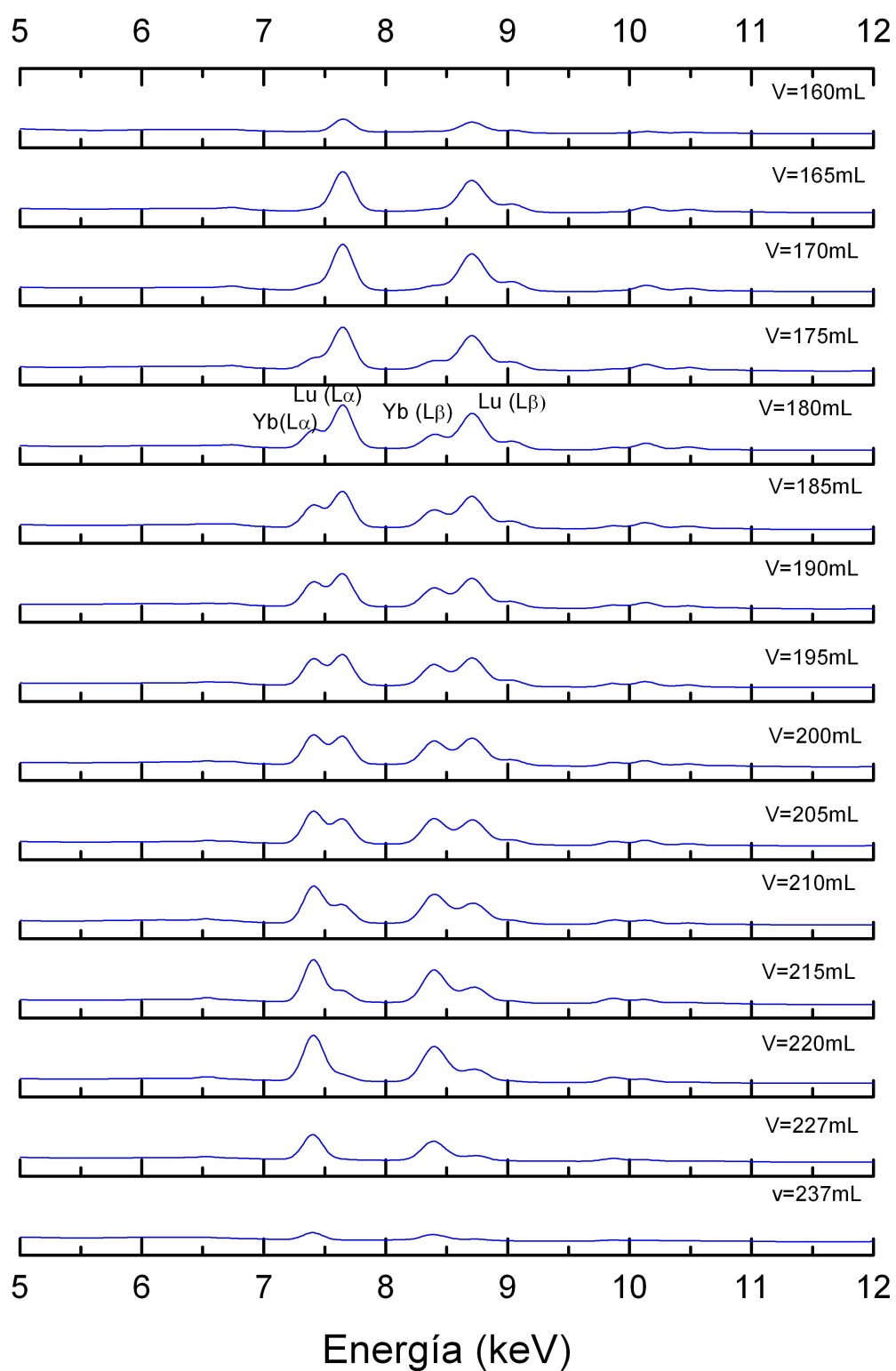


Figura 68: Espectros de Fluorescencia de Rayos X con eluyente a $0,027 \text{ mol l}^{-1}$

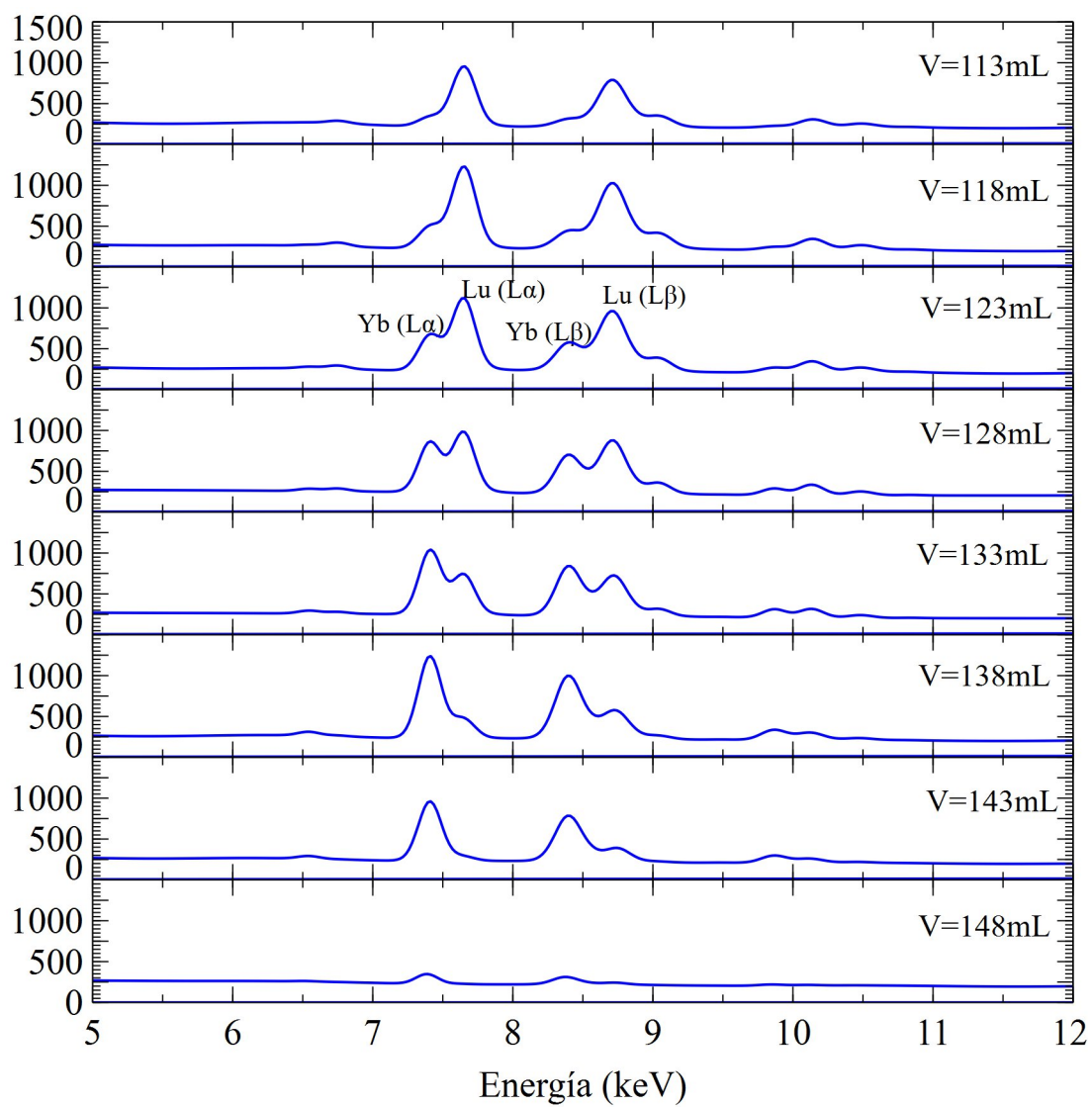


Figura 69: Espectros de Fluorescencia de Rayos X de separación de Lu e Yb a pH=4,44 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$, resina en forma H^+

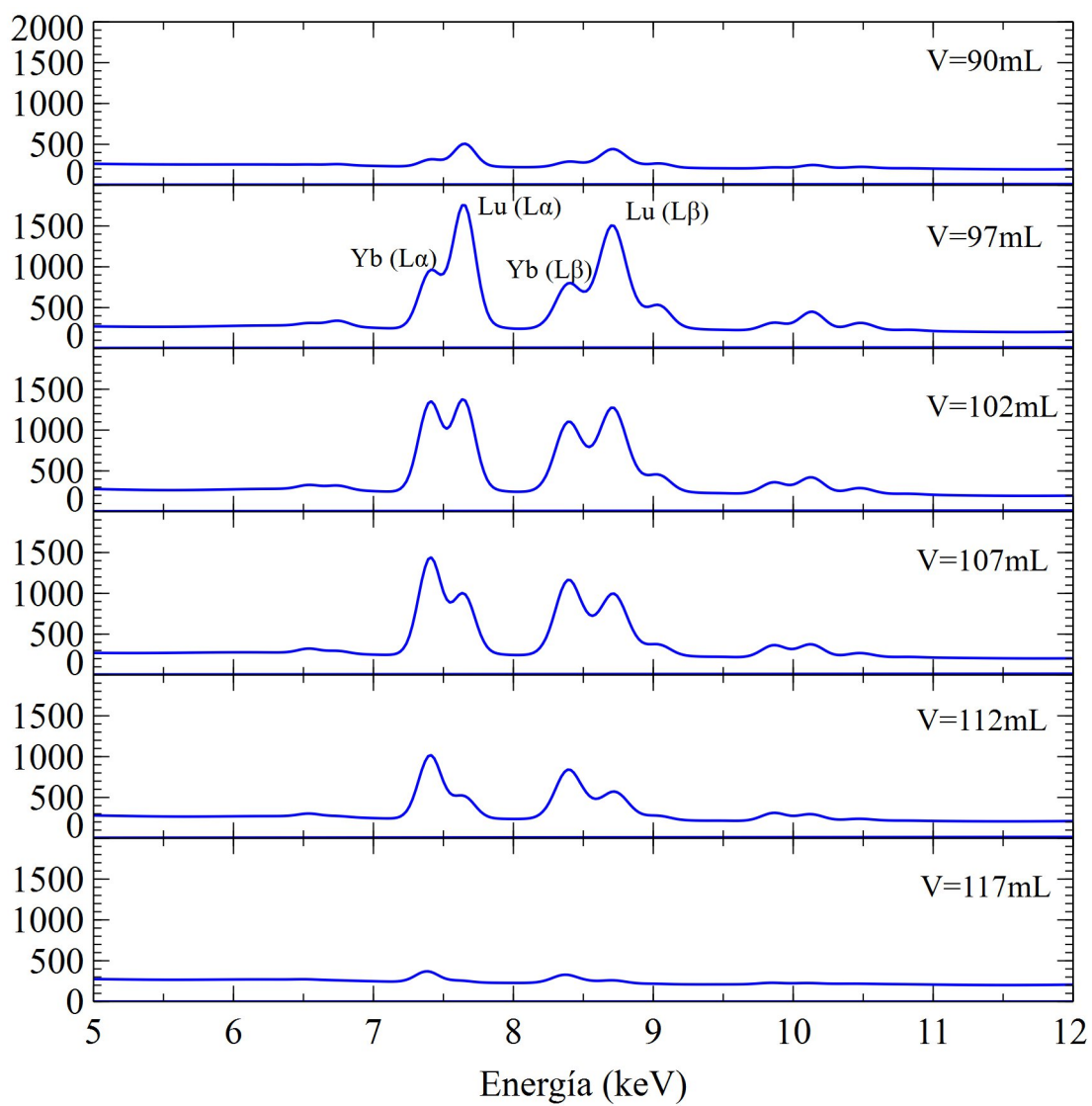


Figura 70: Espectros de Fluorescencia de Rayos X de separación de Lu e Yb a pH=4,78 y 0,080 mol l⁻¹, se usó un eluyente de ácido cítrico y se reguló el pH con amoníaco hasta 4,78

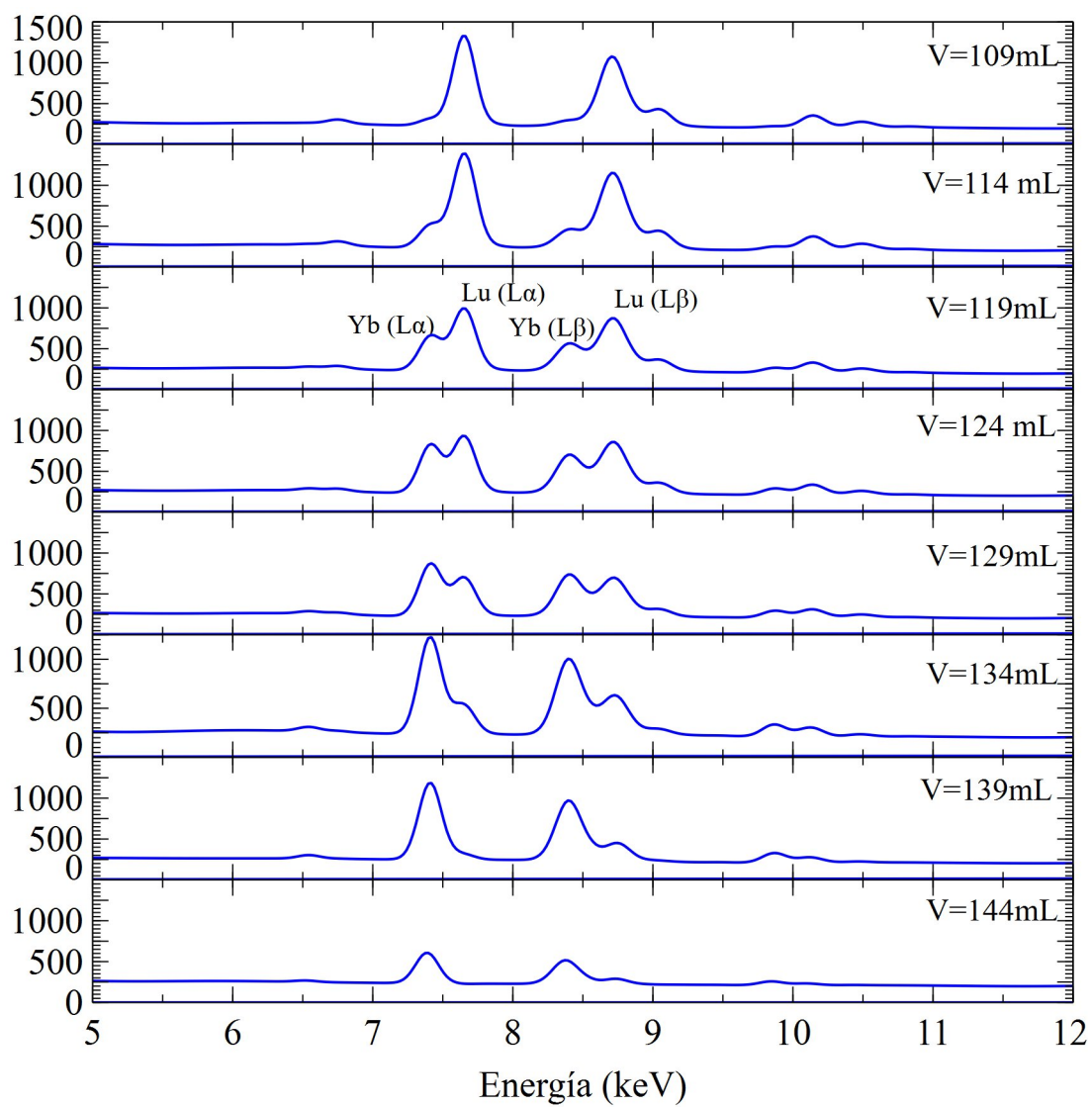


Figura 71: Espectros de Fluorescencia de Rayos X de separación de Lu e Yb a pH 4,50 y $0,080 \text{ mol l}^{-1}$ con resina en forma NH_4^+