

Determinación espectrofotométrica de Nd(III) y su aplicación al estudio de sistemas acuosos bifásicos

Nd(III) spectrophotometric determination and its application to the study of aqueous two-phase system

N. G. Vázquez-Navarro ^a, D. L. Navarro-Segura ^a, D. F. Cholico-González ^b, M. Ávila-Rodríguez ^{c,*}

^a División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, 36050, Guanajuato, México.

^b Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030, Morelia, Michoacán, México.

^c Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, 36040, Guanajuato, México.

Resumen

En este trabajo se evaluó la determinación espectrofotométrica de Nd(III) usando el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) como ligante y su aplicación a un sistema acuoso bifásico (polímero-sal). Se analizó el efecto que tiene la relación metal:ligando, presencia de sal (Na_2SO_4) y polímero (polietilenglicol) en la determinación de Nd(III). Una vez definidas las condiciones de medición, se evaluó la extracción de Nd(III) en un sistema acuoso bifásico compuesto por 20% p/p $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ y PEG-1000/ H_2O al 35% p/p en diferentes condiciones de acidez: sin ácido, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ y $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Palabras Clave: neodimio, ligante, sistemas acuosos bifásicos, polietilenglicol, sal.

Abstract

In this work was evaluated the Nd(III) spectrophotometric determination using 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) as ligand and the application in aqueous two-phase system (polymer-salt). The effect of the metal ion:ligand ratio, presence of salt (Na_2SO_4) and polymer (polyethylene glycol, PEG-1000) in the Nd(III) determination was analyzed. Once the measurement conditions have been defined, the Nd(III) extraction was assessed in a aqueous two-phase system formed by 20 wt% $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ and 35 wt% PEG-1000/ H_2O at different acidity conditions: without acid, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, and $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Keywords: neodymium, ligand, aqueous two-phase system, polyethylene glycol, salt.

1. Introducción

El Neodimio (Nd) es un elemento que pertenece al grupo de las tierras raras (Greenwood & Earnshaw, 1997), cuya concentración en la corteza terrestre es de 38 ppm o partes por millón (Haque, Hughes, Lim, & Vernon, 2014), siendo el segundo más abundante después del cerio (Ce) (Gielen & Lyons, 2022). Debido a sus propiedades físicas y químicas es de gran interés para diversas aplicaciones principalmente para uso en dispositivos electrónicos, materiales magnéticos, catalizadores, vehículos eléctricos y turbinas eólicas (Gielen & Lyons, 2022; Omodara et al., 2019), entre otras. Es el lantánido más abundante con momento magnético, por lo que es principalmente usado en la preparación de imanes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Hirosawa & Hono, 2022). No obstante, es uno de los elementos que se encuentra catalogado como crítico debido a

las escasas fuentes para su obtención, elevada demanda, así como una reserva que se encuentra localizada principalmente en China (Gielen & Lyons, 2022; Sprecher, Kleijn, & Kramer, 2014). A menudo es obtenido como subproducto de procesos para la obtención de otros lantánidos a partir de minerales como la bastaensita, monacita y loparita (Balaram, 2019). Las fuentes secundarias para su recuperación son residuos electrónicos como discos duros, dispositivos electrónicos, baterías o imanes (Haque et al., 2014; Hirosawa & Hono, 2022; Sprecher et al., 2014). El Nd, es muy difícil de separar y recuperar debido a que tiene propiedades muy similares que otras tierras raras (Alguacil & Rodríguez, 1997), por lo que el proceso debe cubrir la exigencia de eficiencia y selectividad. Se han explorado diferentes métodos como la nanofiltración (Murthy & Choudhary, 2011) y la extracción por disolventes (Alguacil & Rodríguez, 1997), siendo esta última la más

*Autor para la correspondencia: avilam@ugto.mx

Correo electrónico: ng.vazqueznavarro@ugto.mx (Noemi Guadalupe Vázquez-Navarro), diananavarro2160@gmail.com (Diana Laura Navarro-Segura), dfcholico27@gmail.com (Diana Fabiola Cholico-González), avilam@ugto.mx (Mario Ávila-Rodríguez).

Historial del manuscrito: recibido el 12/12/2022, última versión-revisada recibida el 16/02/2023, aceptado el 29/03/2023, publicado el 28/04/2023. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial.10388>



relevante. No obstante, el uso de extractantes organofosforados y disolventes orgánicos volátiles (Murthy & Choudhary, 2011) son la principal desventaja de este método. De ahí que, otros esquemas como la extracción líquido-líquido con sistemas bifásicos acuosos (*aqueous two-phase system*, ATPS por sus siglas en inglés) hayan cobrado relevancia en los últimos años. Estos sistemas presentan varias ventajas, tales como que ambas fases del sistema son de naturaleza acuosa, se requieren condiciones moderadas de trabajo y el mezclado requiere de poca energía logrando así un alto porcentaje de recuperación del producto final, lo que ofrece una mayor relación costo-beneficio (Contreras Camarillo et al., 2021; Grilo, Raquel Aires-Barros, & Azevedo, 2016; Iqbal et al., 2016).

Las ATPS se pueden formar a partir de varios esquemas, por ejemplo, cuando dos polímeros incompatibles exceden las concentraciones de umbral en un disolvente a base de agua, lo que resultará en la separación de fase líquido-líquido (Contreras Camarillo et al., 2021). Existen diferentes tipos de ATPS: polímero-polímero, polímero-sal, polímero-líquido iónico, líquido iónico-sal, entre otras.

Los sistemas polímero-sal son de interés para esta investigación debido a su utilidad para la extracción de iones metálicos (Grilo et al., 2016). Ya que las ATPS son formadas a partir de fases acuosas con un alto contenido de electrolitos, la cuantificación de iones metálicos en este tipo de muestras representa un reto por las implicaciones que se tienen en el control analítico. Se ha reportado que la presencia de electrolitos como el Na_2SO_4 en elevada concentración provoca un efecto de matriz que impide cuantificar iones metálicos con facilidad, siendo el sodio el causante de problemas de ionización, atomización y por tanto la excitación (Goueguel, McIntyre, Jain, Karamalidis, & Carson, 2015; Regadío, Riaño, Binnemans, & Vander Hoogerstraete, 2017; Romero, Poussel, & Mermet, 1997). Adicionalmente, se presentan problemas de operación ocasionados por la formación de depósitos que impide una cuantificación reproducible. En cuanto a la medición en matrices orgánicas como el polietilenglicol, se observa un efecto de matriz ocasionado por la presencia de compuestos orgánicos debido a que son de baja volatilidad. Bajo estas condiciones se requiere de técnicas analíticas más sofisticadas que permitan sobrellevar estas complicaciones como fluorescencia de rayos X por reflexión total o TXRF, por sus siglas en inglés (Goueguel et al., 2015).

En este trabajo, se propone la aplicación de los sistemas de ATPS para la extracción de Nd(III), cuya determinación en medio acuoso generalmente se puede realizar por medio de técnicas como la espectrometría de absorción atómica de flama (EAAF) usando una flama de óxido nitroso-acetileno. Sin embargo, el Nd puede ser determinado en un rango de concentraciones que va de 7.3 a 200 mg L^{-1} usando una longitud de onda de 492.4 nm (Elmer, 1996), imposibilitando la determinación de concentraciones inferiores. Otras técnicas como la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) o espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES) son de mayor sensibilidad para la determinación de Nd a nivel de ng/mL y $\mu\text{g/mL}$, respectivamente (Balaram, 2019); teniendo la desventaja de un elevado costo. Sin embargo, la espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica ampliamente utilizada para la determinación tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos (Skoog, Douglas A.,

Donald M. West, F. James Holler, & Crouch, S. R. 2015) siendo de las más asequibles por su bajo costo y versatilidad. En el caso de iones metálicos como el Nd(III), se emplean ligantes para la generación de compuestos coloridos que puedan ser determinados en el rango visible. Se ha reportado el uso de diferentes ligantes que pueden formar complejos coloridos, entre ellos el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) cuya estructura química se encuentra mostrada en la Figura 1. Con el uso de este ligante, se logran determinar concentraciones bajas de Nd ($2 - 8 \text{ mg L}^{-1}$) a partir de una banda que puede observarse entre 510-515 nm del espectro de absorción (Munshi & Dey, 1964), extendiendo su uso para otras tierras raras. Se ha reportado que la estequiometría del complejo formado Nd:PAR es 1:1 (Munshi & Dey, 1964; Ohyoshi, 1984) y que la presencia de iones como sulfatos, cloruros o nitratos no representan una interferencia en la formación del complejo, lo que constituye una gran ventaja para la determinación espectrofotométrica de Nd:PAR en sistemas de ATPS con respecto a otras técnicas.

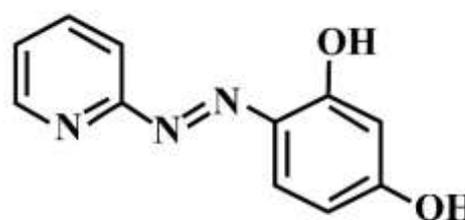


Figura 1: Estructura química del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR).

Sin embargo, las condiciones reportadas de medición del complejo Nd(III):PAR, no corresponden a un sistema ATPS, donde la concentración de especies como sales y ácidos son elevadas, además de la presencia de polímeros en la fase orgánica como el polietilenglicol. Es por ello que, el objetivo de este trabajo fue evaluar las variables que influyen en la formación del complejo Nd(III):PAR en un medio de ATPS para lograr su determinación por espectrofotometría de ultravioleta-visible y poder evaluar el comportamiento en la distribución en el sistema de extracción.

2. Metodología

2.1. Reactivos

Las soluciones de Nd(III) en diferentes concentraciones fueron preparadas por dilución a partir de un estándar para ICP de concentración de 1000 mg L^{-1} conteniendo 2-3% de HNO_3 (Supelco). Como ligante se empleó la sal monosódica del 4-(2-piridilazo)resorcinol con una pureza $\geq 97.5\%$, adquirido de Sigma Aldrich y que se preparó en una concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para la preparación de las ATPS, se emplearon: Na_2SO_4 (99% pureza), polietilenglicol 1000 (PEG-1000), HCl (36.5-38%) y H_2SO_4 (96%) todos adquiridos de la marca Karal. Todas las muestras se prepararon en medio acuoso usando agua desionizada (Karal).

2.2. Determinación espectrofotométrica de Nd(III)

Para la determinación espectrofotométrica de Nd con PAR, primeramente, se evaluaron parámetros que influyen en la

formación del complejo. La relación Nd(III):PAR fue evaluada a 1:0.5, 1:1 y 1:2. Una vez combinadas las dos soluciones se ajustó el pH entre 6 y 7 por la adición de NaOH 0.05 mol L⁻¹. El espectro de cada muestra fue obtenido en un espectrofotómetro Cary 50 Probe de Varian en un rango de 200 a 800 nm, usando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. Otras series de espectros del complejo fueron obtenidas usando un medio de Na₂SO₄ y PEG-1000, para simular las condiciones de la ATPS.

2.3. Extracción de Nd(III) por ATPS

Para llevar a cabo la extracción de Nd(III) por ATPS, se preparó una fase acuosa de 25 mg L⁻¹ conteniendo Na₂SO₄ al 20% p/p y una fase orgánica con PEG-1000 al 35% p/p. Ambas fueron puestas en contacto usando una relación de fases inicial V_{org}:V_{ac} de 1:1 y se pusieron en agitación a 100 rpm por un tiempo de 30 minutos, a 25°C, en una incubadora orbital INO 650V-7 (Prendo). Posteriormente se permitió la separación de fases por un tiempo de 1 hora hasta la desaparición completa de la turbidez. Se midió el cambio de volumen de las fases y después ambas fases fueron recuperadas. Los experimentos de extracción de Nd(III) fueron realizados por triplicado.

Para evaluar el rendimiento de extracción (%E) de Nd(III) por ATPS, se empleó la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{[Nd(III)_0]V_0 - [Nd(III)_f]V_f}{[Nd(III)_0]V_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde: $[Nd(III)_0]$ y $[Nd(III)_f]$ corresponden a las concentraciones inicial y final del ion metálico en la fase acuosa; V_0 es el volumen inicial de la fase acuosa y V_f el volumen final después de la extracción.

La relación de distribución D_{Nd} , fue calculada a partir de:

$$D_{Nd} = \frac{[Nd(III)_{org}]V_{f,org}}{[Nd(III)_f]V_f} = \frac{[Nd(III)_0]V_0 - [Nd(III)_f]V_f}{[Nd(III)_f]V_f} \quad (2)$$

Donde $[Nd(III)_{org}]$ y $V_{f,org}$ corresponden a la concentración de Nd(III) en la fase orgánica y al volumen de fase orgánica después de la extracción, respectivamente. Las concentraciones en fase acuosa fueron determinadas espectrofotométricamente por la formación del complejo Nd:PAR, mientras que la concentración de Nd(III) en fase orgánica fue deducida por balance de masa.

3. Resultados y discusión

3.1. Determinación espectrofotométrica de Nd(III)

En la Figura 2 se muestra el espectro obtenido para la solución de PAR en 5x10⁻⁴ mol L⁻¹ en ausencia de Nd(III) y los obtenidos para el complejo formado en diferentes relaciones Nd(III):PAR. Para su obtención se realizó una dilución de las muestras en un factor de 10 para evitar la saturación de la señal observada.

El espectro de PAR, muestra dos bandas de absorción características, una alrededor de los 400 nm atribuida a las

transiciones electrónicas n-π*, mientras que la banda cercana a los 220 nm corresponde a las transiciones π-π* (Karipcin & Kabalcilar, 2007). Al agregar el Nd(III) y formar el complejo, se observó una coloración roja como puede observarse en la Figura 2. En los espectros de los complejos se puede notar que la intensidad de las bandas relacionadas con el ligante disminuye, y aparece una banda en 510 nm que corresponde al complejo, cuya intensidad se incrementa al disminuir la relación Nd(III):PAR debido a que hay más ligante disponible para la formación del complejo. Las muestras de la Figura 2, fueron nuevamente analizadas después de 1 hora, mostrando que no hay cambios sustanciales en la absorbancia y longitud de onda por lo que se consideró que la formación del complejo es estable por este periodo de tiempo, lo que concuerda con lo reportado (Munshi & Dey, 1964).

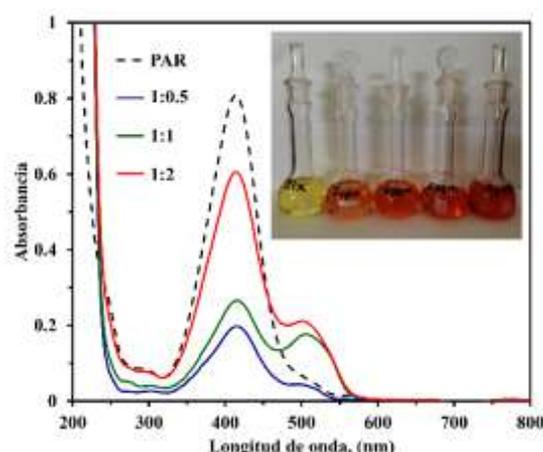


Figura 2: Espectros de absorción del ligante PAR, complejos Nd(III):PAR: a diferentes relaciones 1:0.5, 1:1 y 1:2 y fotografía de soluciones que contienen el complejo Nd(III):PAR.

Para evaluar el efecto que tiene el contenido de Na₂SO₄ en la formación del complejo, se prepararon muestras en una relación Nd(III):PAR de 1:1 en presencia de Na₂SO₄ 20% p/p. Los espectros obtenidos en presencia y ausencia de sal se muestran en la Figura 3. Como se puede apreciar, el espectro obtenido en presencia de Na₂SO₄ presenta la misma banda en 510 nm característica del complejo Nd(III):PAR, siendo muy similar al espectro presentado en la Figura 2 para las mismas condiciones en ausencia de la sal. Adicionalmente, se puede apreciar que la intensidad de la señal a 510 nm es mayor en presencia de sal que para el caso del espectro obtenido sin Na₂SO₄, lo que se atribuye al efecto del medio salino ya que la presencia de iones como sulfatos, cloruros o nitratos no afectan la formación del complejo Nd:PAR (Munshi & Dey, 1964). Por lo que se puede deducir que la presencia de la sal en una elevada concentración (20% p/p) no influye en la formación del complejo permitiendo realizar la determinación de Nd(III) por este método en las fases acuosas empleadas en la extracción de Nd(III) por ATPS.

Para construir la curva de calibración se analizaron soluciones patrón preparadas a 1, 3, 6 y 8 mg L⁻¹ de Nd(III) y una vez formado el complejo, fueron obtenidos los espectros que se presentan en la Figura 4a. Se puede observar que al incrementar la concentración del Nd(III) la banda de absorción Nd(III):PAR aumenta y para verificar la proporcionalidad se obtuvo la curva de calibración de la Figura 4b cuya ecuación

fue $y=0.1024x-0.0338$ con un R^2 de 0.9875. Es importante indicar que para concentraciones inferiores a 1 mg L^{-1} de Nd(III), no es posible realizar la determinación cuantitativa confiable.

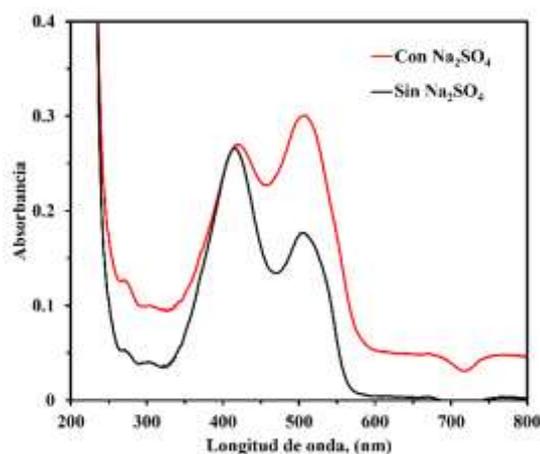


Figura 3: Espectro de absorción del complejo Nd(III):PAR a relación Nd(III):PAR de 1:1 en presencia y ausencia de Na_2SO_4 .

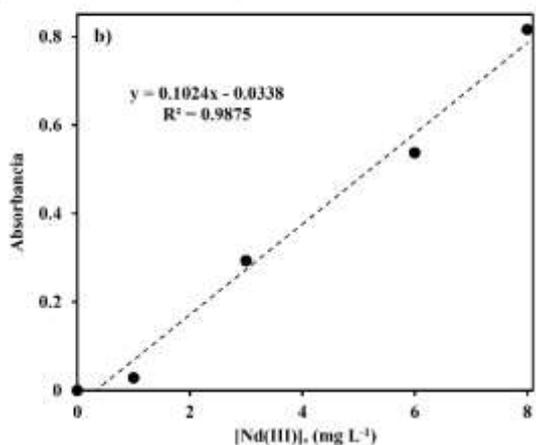
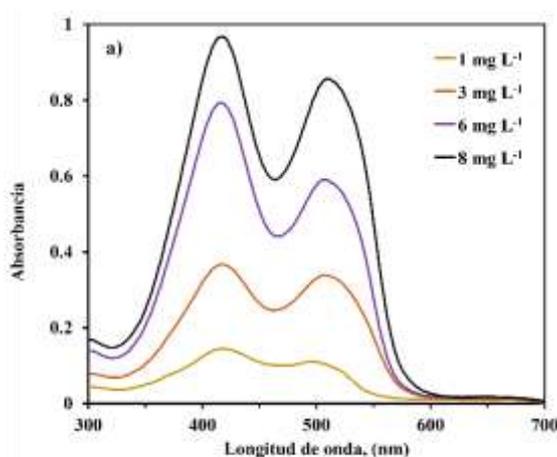


Figura 4: a) Espectros de UV-vis de complejos Nd(III):PAR para diferentes concentraciones de Nd(III) en Na_2SO_4 . b) Curva de calibración del complejo Nd(III):PAR 1:1 en medio Na_2SO_4 .

Dado que el coeficiente de determinación para la curva de calibración no supera el valor de 0.99, se procedió a obtener la curva empleando una relación Nd(III):PAR de 1:2.2. Los resultados se muestran en la Figura 5. La ecuación de la curva

de calibración fue $y=0.1814x-0.01$ con R^2 de 0.9964. Dado el mejor resultado, se estableció que la relación 1:2.2 de Nd(III):PAR es la más adecuada para asegurar la formación del complejo y lograr una buena determinación de este elemento en medio de Na_2SO_4 . Estas condiciones fueron usadas para la medición de Nd(III) en fases acuosas de extracción por ATPS.

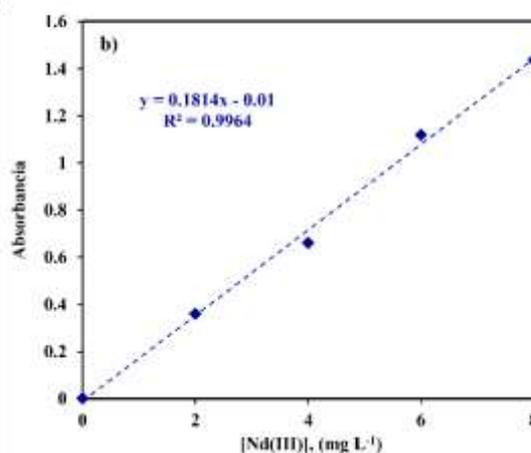
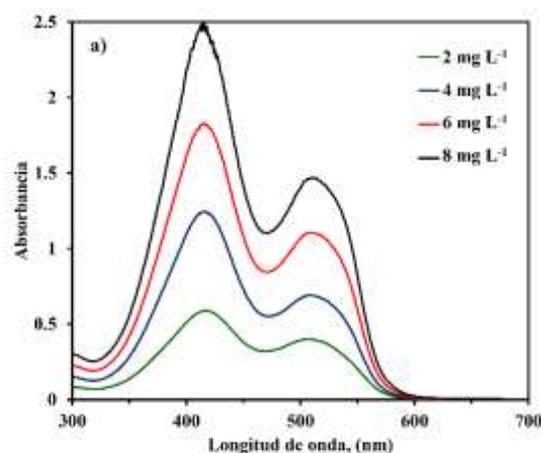


Figura 5: a) Espectros de UV-vis de complejos Nd(III):PAR a concentraciones de Nd(III) en Na_2SO_4 . b) Curva de calibración del complejo Nd(III):PAR 1:2.2 en medio Na_2SO_4 .

Como se indicó anteriormente, el interés de este trabajo es poder realizar la cuantificación de Nd(III) en fases generadas a partir de ATPS, acuosas y orgánicas (polímero). Así, se evaluó además la formación del complejo en una solución conteniendo PEG-1000 para diferentes concentraciones de Nd(III). Los espectros resultantes se condensan en la Figura 6. Se puede notar que la banda en 510 nm asociada al complejo Nd(III):PAR no es identificable en presencia de PEG-1000, lo que indica que el complejo no se forma en este medio. Este resultado permite deducir que el Nd(III) no puede ser determinado en medio de PEG-1000 por lo que este tipo de fases no pueden ser analizadas con la metodología propuesta.

3.2. Extracción de Nd(III) por ATPS

En la Figura 7, se presentan los resultados de la extracción de Nd(III) a partir de ATPS formada por 20% p/p Na_2SO_4 y PEG-1000 al 35% p/p, a diferentes condiciones de la fase acuosa (agua, HCl 0.1 mol L^{-1} y H_2SO_4 0.1 mol L^{-1}). El

porcentaje de extracción fue calculado a partir de (1) mientras que la relación de distribución fue obtenida a partir de (2).

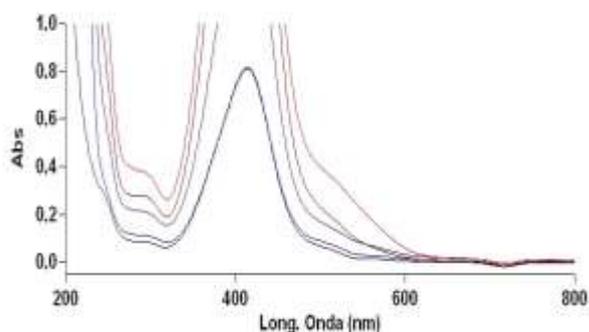


Figura 6: Barrido espectral de Nd(III):PAR (Relación 1:2.2) para diferentes concentraciones de Nd(III) en presencia de PEG-1000.

Cuando la extracción de Nd(III) es llevada a cabo en ausencia de ácido, se logra un 66.11% de extracción (Figura 7a). Este rendimiento disminuye cuando se adiciona en el medio HCl o H₂SO₄ en una concentración de 0.1 mol L⁻¹, logrando solo el 20.57% y 21.54%, respectivamente. Este mismo comportamiento se ve reflejado en los valores de la relación de distribución D_{Nd} , donde se obtienen valores de 1.57 en ausencia de ácido y de 0.26 y 0.28 para HCl y H₂SO₄, respectivamente (Figura 7b).

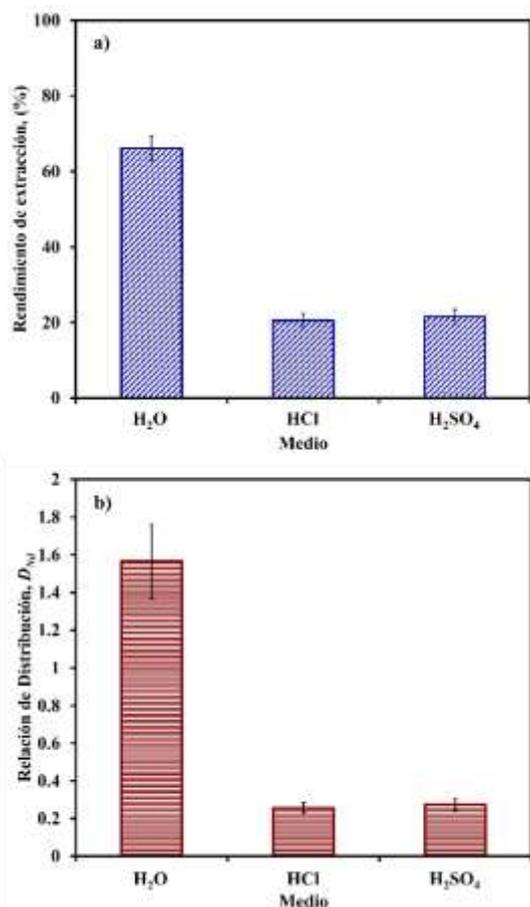


Figura 7: a) Rendimiento de extracción (%E). b) relación de distribución (D_{Nd}) sin ácido, HCl 0.1 mol L⁻¹ y H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹.

En cuanto a los cambios de volumen registrados, se obtuvieron los resultados de la Tabla 1. Para todos los casos, el volumen inicial de ambas fases fue de 5 mL. El volumen final fue medido y se encontró que cuando se adicionó alguno de los ácidos antes mencionados, el volumen de las fases no cambia, mientras que, en ausencia de ácido, los volúmenes finales de las fases acuosa y orgánica se modifican, siendo de 4.6 y 5.4 mL, para las condiciones evaluadas.

Tabla 1: Cambios de volúmenes y relaciones de fases para el sistema de Nd(III) sin ácido, HCl 0.1 mol L⁻¹ y H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹. $V_0=V_{org}=5$ mL.

Muestra	V_f (mL)	$V_{f,org}$ (mL)	Relación volumen final (V_{ac}/V_{org})
Sin ácido	4.6	5.4	0.85
HCl	5	5	1.00
H ₂ SO ₄	5	5	1.00

4. Conclusiones

Se evaluó la determinación de la concentración de Nd(III) en sistemas ATPS en presencia de Na₂SO₄ por espectrofotometría de UV-Visible con el uso del ligante 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). Se obtuvo que la formación del complejo se debe llevar a cabo en una relación metal-ligando de 1:2.2 para su determinación a 510 nm. La curva de calibración en medio Na₂SO₄ tiene una muy buena correlación de la absorbancia con la concentración de Nd(III), sin embargo, en presencia de PEG-1000, el complejo no puede ser formado. La muestras de extracción de Nd(III) usando una ATPS fueron medidas obteniendo 66.11% de extracción, con lo que la metodología propuesta puede ser aplicada a la determinación de Nd(III):PAR a sistemas de elevado contenido de electrolitos como lo son las ATPS.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por la Dirección de Apoyo a la Investigación y Posgrado (DAIP, Universidad de Guanajuato), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto CB-259307 así como al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM UG-UAA-CONACYT) para la realización de este trabajo.

Referencias

- Alguacil, F. J., & Rodríguez, F. (1997). Separation processes in rare earths. *Revista de Metalurgia*, 33(3 SE-Reviews), 187–196. Retrieved from <https://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/862>
- Balaran, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285–1303. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674987119300258>
- Contreras Camarillo, Y. C., Cruz Rico, V. G., Moya Contreras, N. D., Prieto Manjarrez, L. G., Ramírez Sagaón, D. M., Robles Aguirre, L. M., Martínez Rodríguez, D. E., et al. (2021). Sistemas de Extracción Sustentables para la Recuperación de Iones Metálicos y Fármacos. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 10(SE-). Retrieved from <https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/3335>
- Elmer, P. (1996) *Atomic Absorption Spectroscopy: Analytical Methods*. The Perkin Elmer Corporation, Waltham.

- Gielen, D. and M. Lyons (2022), *Critical materials for the energy transition: Lithium*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN 978-92-9260-418-9
- Goueguel, C., McIntyre, D. L., Jain, J., Karamalidis, A. K., & Carson, C. (2015). Matrix effect of sodium compounds on the determination of metal ions in aqueous solutions by underwater laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 54(19), 6071–6079. Optica Publishing Group. Retrieved from <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-54-19-6071>
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *The Lanthanide Elements (Z = 58–71). Chemistry of the Elements (Second Ed., pp. 1227–1249)*. Oxford: Butterworth-Heinemann. Retrieved from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750633659500365>
- Grilo, A. L., Raquel Aires-Barros, M., & Azevedo, A. M. (2016). Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation & Purification Reviews*, 45(1), 68–80. Taylor & Francis. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.983128>
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. *Resources*, 3, 614–635. doi: 10.3390/resources3040614
- Hirosawa, S., & Hono, K. (2022). Foreword to the Focus Issue: science and technology of element-strategic permanent magnets. *Science and Technology of Advanced Materials*, 23(1), 64–65. Taylor & Francis. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/14686996.2022.2027641>
- Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Huang, L., et al. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18(1), 18. Retrieved from <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>
- Karipcin, F., & Kabalčar, E. (2007). Spectroscopic and Thermal Studies on Solid Complexes of 4-(2-pyridylazo) resorcinol with Some Transition Metals. *Acta Chimica Slovenica*, 54(2).
- Munshi, K. N., & Dey, A. K. (1964). Spectrophotometric Determination of Rare Earth Metals with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol. *Analytical Chemistry*, 36(10), 2003–2004. American Chemical Society. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/ac60216a037>
- Murthy, Z. V. P., & Choudhary, A. (2011). Application of nanofiltration to treat rare earth element (neodymium) containing water. *Journal of Rare Earths*, 29(10), 974–978. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072110605819>
- Ohyoshi, E. (1984). Spectrophotometric determination of formation constants of 1:1 complexes of lanthanides with 4-(2-pyridylazo)resorcinol (par). *Talanta*, 31(12), 1129–1132. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039914084802647>
- Omodara, L., Pitkäaho, S., Turpeinen, E.-M., Saavalainen, P., Oravisjärvi, K., & Keiski, R. L. (2019). Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117573. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261932387X>
- Regadío, M., Riaño, S., Binnemans, K., & Vander Hoogerstraete, T. (2017). Direct Analysis of Metal Ions in Solutions with High Salt Concentrations by Total Reflection X-ray Fluorescence. *Analytical Chemistry*, 89(8), 4595–4603. American Chemical Society. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00097>
- Romero, X., Poussel, E., & Mermet, J. M. (1997). The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52(4), 495–502. Retrieved from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854796016011>
- Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler, and Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos De Química Analítica (9a. Edición)*. Cengage Learning. México, D.F.
- Sprecher, B., Kleijn, R., & Kramer, G. J. (2014). Recycling Potential of Neodymium: The Case of Computer Hard Disk Drives. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9506–9513. American Chemical Society. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/es501572z>