

Ensayos

Tratamiento del mineral Alanita para la obtención de compuestos de elementos de las tierras raras ligeras

Resumen

El presente trabajo describe el proceso desarrollado para la obtención de compuestos de tierras raras ligeras contenidas en el mineral Alanita que se encuentra en las pegmatitas complejas del Estado de Oaxaca. Se describe con detalle de tal forma que pueda ser reproducido con facilidad, teniendo los suficientes conocimientos de química metalúrgica. Los datos que se obtuvieron pueden ser extrapolados a una planta piloto semi industrial, con ligeras modificaciones de equipo.

Abstract

The present study describes the process developed to obtain compounds from rare light lands contained in allanite mineral which is found in complex pegmatites in the state of Oaxaca. It is described in detail so that it can be easily reproduced with adequate knowledge of metallurgical chemistry. Data obtained can be extrapolated to a semi-industrial pilot plant with minor modifications of the equipment.

Résumé

Cette étude décrit le processus développé pour l'obtention de composés de terres rares légères contenues dans le minéral alanite qui se trouve dans les pegmatites complexes de l'État de Oaxaca. Il est décrit si minutieusement qu'il peut être reproduit facilement, en ayant des connaissances suffisantes en chimie métallurgique. Les informations obtenues peuvent être exploitées sur une usine pilote semi industrielle, avec de légères modifications d'équipe.

Hugo Zabre Ramírez*

1. Introducción

El presente trabajo describe el proceso desarrollado para la obtención de compuestos de tierras raras ligeras contenidas en el mineral Alanita que se encuentra en las pegmatitas complejas del Estado de Oaxaca. Se describe con detalle de tal forma que pueda ser reproducido con facilidad, teniendo los suficientes conocimientos de química metalúrgica. Los datos que se obtuvieron pueden ser extrapolados a una planta piloto semi industrial, con ligeras modificaciones de equipo.

Antecedentes

El grupo de elementos conocido como de las “tierras raras” se viene estudiando desde el año 1787. Su estudio ha sido azaroso debido a la similitud de las características químicas de estos elementos. Su separación y análisis químico, aún en la actualidad presenta problemas. En las escuelas de química es poca la información que se da de estos elementos limitándose a indicar que son los elementos comprendidos entre los números 57 al 71 de la Tabla Periódica de los Átomos, y dando algunas características generales. Esta situación se ha sostenido, probablemente por el pequeño misterio que encierra el nombre que se les asignó, es decir, “tierras raras”. Algunos de sus elementos se usan en objetos tan simples como las piedras de los encendedores de fricción que están hechos de mezclas de metales es decir en estado elemental. Otros son más sofisticados como los materiales fosforescentes que tienen los tubos de rayos catódicos de los monitores de televisión, ordenadores, etc., es decir compuestos de los multicitados elementos

Las tierras raras ni son raras, ni son tierras. Se les llamó raras por no conocerse muchas acumulaciones de sus minerales, y se les llamó óxidos porque la forma en que se obtenían analíticamente era como óxidos, a los que se daba el nombre de tierras. En este trabajo, siguiendo una tradición,

Profesor-investigador.

Jefe del Departamento de Laboratorios.

Universidad Autónoma de Baja California Sur.

al exponer el término “tierras raras”, significa “elementos de las tierras raras” y cuando se aluda a compuestos se indicará “compuestos de las tierras raras”. Es decir, compuestos de elementos de las tierras raras.

La historia de los elementos de las tierras raras abarca desde 1787 año en que C.A. Arrhenius encontró un “mineral raro” que había colectado en Ytterby, Suecia. Posteriormente en 1794 Gadolín trabajó con un mineral que llamó “tierra de Ytterby” que tenía “ciertas analogías con el circonio y proporcionaba un sabor dulce a los ácidos”. Con el advenimiento de la teoría atómica actual se consideró que la familia de estos elementos debería estar constituida por catorce individuos que tendrían en su estructura los electrones conocidos como 4f. Luego de años de trabajos de muchos investigadores se fueron descubriendo y aislando los elementos de la familia, hasta que en 1947 L.E. Glendenin, J.A. Marinsky y C. D. Coryell, analizando las cenizas de un reactor nuclear encontraron el elemento 61 que faltaba en la familia prevista y que comprendería los elementos del número 57 al 71 de la Tabla de Mendeleev y que aún hoy, por costumbre aceptada se conoce como familia de las tierras raras.

El elemento número 39 de la Tabla Periódica de los Átomos es el Itrio y por razones estructurales de sus átomos, en su comportamiento es muy parecido al de los elementos comprendidos entre los números 57 al 71 y en todos los minerales conocidos que contienen tierras raras, siempre el Itrio los acompaña en cantidades variables. En la siguiente tabla se puede ver en el tercer grupo, período cinco, en el número atómico 39 al elemento Itrio. En el mismo grupo, período seis en el número atómico 57 al elemento Lantano. En este lugar se deben colocar todos los lantánidos, (57 al 71) lo que alargaría demasiado a la tabla periódica en forma horizontal. Este acomodo debe hacerse a causa de que los elementos entre números 58 al 71 poseen electrones 4f y aunque el Lantano (57), no tiene ese subnivel, sus características sumamente parecidas lo integran al grupo de elementos llamados tierras raras. Lo mismo puede decirse del elemento número 39 como ya se indicó.

Como en la casilla número 57 no cabrían todos los símbolos, se ha convenido en poner debajo de la tabla dos tiras horizontales, la superior contienen los elementos 58 al 71 y se llama de las tierras raras. La tira inferior contiene los catorce elementos conocidos como actínidos.

Tabla periódica de los elementos

Período	Grupo																18		
1	1																	2	
2	3	4											5	6	7	8	9	10	
3	11	12											13	14	15	16	17	18	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116		118	
	H	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	Hidrógeno	Litio	Berilio											Boro	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Flúor	Neón
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	Sodio	Magnesio											Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro	Argón	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Potasio	Calcio	Escandio	Titanio	Vanadio	Cromo	Manganeso	Hierro	Cobalto	Níquel	Cobre	Zinc	Galio	Germanio	Arsénico	Selenio	Bromo	Cripton	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Rubidio	Estroncio	Itrio	Zirconio	Niobio	Molibdeno	Tecnecio	Rutenio	Rodio	Paladio	Plata	Cadmio	Indio	Estaño	Antimonio	Teluro	Yodo	Xenón	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	Cesio	Bario	Lantano	Hafnio	Tántalo	Volframo	Renio	Osmio	Iridio	Platino	Oro	Mercurio	Talio	Plomo	Bismuto	Polonio	Astatino	Radón	
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		Uuo	
	Francio	Radio	Actinio	Rutherfordio	Dubnio	Seaborgio	Bohrio	Hascio	Meitnerio	Ununnilio	Ununnilio	Ununnilio		Unquadecio		Unhexio		Unoctio	
	Lantánidos		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Ceño	Praseodimio	Neodimio	Promecio	Samarco	Europio	Gadolinio	Terbio	Dysprosio	Holmio	Erbio	Tulio	Yterbio	Lutecio			
	Actínidos		88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
			Torio	Protactinio	Uranio	Neptunio	Plutonio	Americio	Curcio	Berkelio	Californio	Einsteinio	Fermio	Mendelevio	Nobelio	Lawrencio			

Notas:
 Metales
 Metaloides
 No metales
 Gases nobles
(1) Base en peso atómico carbono de 12 () indica el más estable o el de isotopo más conocido.

El estudio de esta familia de elementos ha dado mucha luz sobre la estructura de los átomos hasta la obtención del modelo que se utiliza en la actualidad.

El interés por este trabajo está basado en la necesidad actual de utilizar muchos diferentes compuestos de los elementos de tierras raras, en variadas industrias que van desde abrasivos para pulimento de vidrios de alta calidad para aparatos de óptica, hasta catalizadores en la industria del petróleo, colores cerámicos, materiales superconductores, materiales fosforescentes para monitores de televisión, etc. Al final del trabajo se enlistan los principales usos de estos compuestos.

Todos los compuestos de tierras raras que se utilizan en México son de procedencia extranjera y se ha considerado la posibilidad de substituir aunque sea en parte la importación de los mismos. Si se llegan a encontrar mayores depósitos de minerales que contengan elementos de tierras raras la substitución será total, como fue el caso del grafito cristalino que se concentra en la planta de Telixtlahuaca, Oax. que se obtiene en cantidades suficientes para no tener que importarlo.

La industria extractiva de los elementos de las tierras utiliza principalmente dos minerales que son : Monacita: $(Ce, La, Y, Th)PO_4$, y Bastnasita: $(Ce, La) FCO_3$ y ocasionalmente Xenotima: YPO_4 como fuente de itrio. En México, o no se conocen o no existen acumulaciones importantes de ninguno de los minerales citados, pero en las pegmatitas que se encuentran entre la Alta Mixteca y el Valle de Telixtlahuaca, en el Estado de Oaxaca se encuentra el mineral Alanita, como componente accesorio de las pegmatitas, con el que se ha desarrollado el presente trabajo.

En una explotación para extracción de feldespatos para las industrias vidriera, cerámica, etc. por necesidad se escogen, a mano, los cristales de alanita, que por su carácter radioactivo deben ser separados. Como son de tamaños que varían de 2 a 25 centímetros de largo y oscuros, son conspicuos y su separación es sumamente fácil. El autor ha recogido en esta forma entre cincuenta y cien kilogramos de alanita en una jornada de trabajo ordinaria.

Debido a las características de las pegmatitas fértiles es fácil encontrar en qué parte de la misma existe la mayor acumulación de minerales de tierras raras, los cuales son extraídos sin complicación. Debe considerarse que este mineral se obtendrá como un subproducto de una explotación por feldespatos.

II. Mineralogía de la alanita (allanite)

El mineral Alanita u Ortita es un silicato de calcio, aluminio y tierras raras ceríticas, que se encuentra en forma masiva o como cristales monoclinicos en los que existe también un silicato de torio mezclado tal vez mecánicamente con el silicato base. El mineral fue nombrado así en honor a Thomas Allan quien lo estudió por primera vez.

Fórmula química: $Y_2X_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$

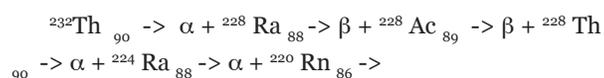
Donde X puede ser Ca, Ce, La, y Na, y Y puede ser Al, Fe, Mn, Be y Mg.

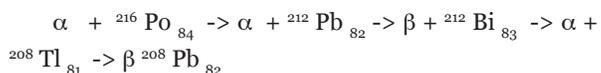
Ocurrencia: como mineral accesorio en rocas ígneas tales como granito, sienita, diorita pegmatitas y carbonatitas, asociándose frecuentemente con epidota. En México se le encuentra en las pegmatitas del Estado de Oaxaca, en la región comprendida entre los distritos de San Jerónimo Sosola, Etna, y Telixtlahuaca, Etna., donde se han reconocido diecisiete pegmatitas algunas de ellas complejas. Para este trabajo se colectaron muestras de dos de ellas, una se encuentra junto al poblado Minas Llano Verde, San Jerónimo Sosola, Etna, y es conocida como "la nani". que años atrás fue explotada por su contenido de feldespatos. La otra está a un kilómetro al poniente del poblado San Francisco Telixtlahuaca del mismo distrito de Etna. y nunca ha sido explotada. De ambas se extrajeron cientos de kilogramos de alanita como ya se indicó, para el desarrollo de esta investigación.

Cristalografía

Los cristales pertenecen al sistema monoclinico, con hábito prismático similar a la epidota.

Propiedades físicas: Su dureza en escala de Mohs va de 5.5 a 6. Lustre submetálico a resinoso. Color café obscuro a negro brea. A menudo se presentan con una cubierta de alteración color café amarillento, rica en limonita. Sus cristales son translúcidos y transmiten la luz a través de fillos delgados. Son ligeramente radioactivos debido a la presencia del torio. Esta radioactividad se debe a que el átomo de torio tiene un núcleo inestable y forma una de las tres series de decaimiento naturales que son las de los elementos Torio, Actinio y Uranio que terminan en un elemento con núcleo muy estable. En el caso del torio la serie es:





El período de semidesintegración del isótopo más abundante es de 1.405×10^{10} años

Este torio debe separarse para que en el conjunto de tierras raras no exista cantidad mayor de 0.05%. Separado el torio se continúa con la separación de las diferentes tierras raras.

III. Proceso

En este trabajo se consideran tierras raras los elementos comprendidos del número atómico 57 al 71, además el No.39, y se representarán como TR. También se puede hacer referencia a ellos como “lantánidos”.

En las fórmulas químicas Ln_2O_3 representa los óxidos de cualesquiera elementos de tierras raras, incluido el itrio.

El proceso para la separación de compuestos de estas tierras raras incluye una combinación de métodos clásicos de precipitación y cristalización fraccionada, con métodos modernos de intercambio iónico o extracción por solventes. No obstante los sorprendentes avances realizados en los últimos años en el área de métodos modernos de separación, perdura el hecho que los métodos clásicos son aún los de mayor importancia comercial para la obtención de cantidades grandes de compuestos de tierras raras. Los métodos modernos son para separaciones de elementos y compuestos de mayor pureza que la requerida comercialmente.

Preparación de la muestra general

10 kilogramos de cristales de alanita se trituraron en quebradora de quijadas a una granulometría de tamaño máximo de 0.5 centímetros. Y luego se pulverizaron en un pulverizador de discos verticales, a obtener partículas que pasaran un tamiz USS Tyler STD de 48 mallas. (300 micrones).

De esta muestra se tomaron las partes necesarias para análisis químico y experimentación.

Muestra para análisis químico

Una porción representativa de la muestra general, de 100 gramos, se pulverizó a 100 mallas U.S. Tyler Std. (150 micrones) y se secó a 110° C. hasta peso constante.

Los análisis del total de tierras raras, y de los contenidos de torio cerio e itrio se hicieron por métodos tradicionales de gravimetría y volumetría. Para el análisis

del Cerio se utilizaron dos métodos, el método de Von Knorre-Willard y Young cuya descripción es la siguiente:

Se pesa 0.5 gramos de muestra, se coloca en un vaso de precipitados adecuado y se añade ácido clorhídrico suficiente para disgregarla completamente. Si el contenido de cerio es mayor del 50% la muestra no se disolverá, debiendo utilizarse ácido sulfúrico concentrado y dejar que se ataque en una larga digestión. Una vez atacada la muestra se lleva a humos de sulfúrico copiosos a que el volumen final no sobrepase los 10 mililitros. Se deja enfriar y se disuelven los sulfatos formados en agua fría; se diluye la solución a 200 mililitros. Se añaden 5 mililitros de una solución de nitrato de plata al 0.25% y 5 gramos de persulfato de amonio cristalizado. La solución se hierve diez minutos, se enfría y se titula electrométricamente con solución de sulfato ferroso 0.05 N que se ha valorado contra una solución de sulfato cérico de normalidad conocida. Se calcula el porcentaje en forma acostumbrada.

Método de Metzger del bismutato de sodio

La muestra se pesa y ataca como en el método de Von Knorre-Willard y Young anterior, pero ahora se usan 20 mililitros de ácido sulfúrico para llevar a humos blancos copiosos. La muestra de sulfatos obtenida se enfría y se añaden dos gramos de sulfato de amonio en cristales y cuidadosamente 80 mililitros de agua helada. Disuelta la masa se añaden de uno a dos gramos de bismutato de sodio, y se lleva la solución a ebullición suave. Se enfría un poco y se añaden cincuenta mililitros de solución al 2% de ácido sulfúrico en agua; se filtra el exceso de sal de bismuto a través de un embudo con fondo de vidrio poroso, lavando el precipitado con solución al 2% de ácido sulfúrico. Los lavados son suficientes con aproximadamente 100 a 150 mililitros del ácido lavador.

La solución cérica se trata con un exceso de Sal de Mohr, preferentemente en cristales pesados exactamente o una solución de normalidad conocida. Se sabe que hay un exceso de Sal de Mohr por la desaparición del color amarillo de la solución cérica. El exceso de sal de Mohr se titula con solución de permanganato de potasio 0.1 N en la forma usual, a persistencia de un color rosa por medio minuto.

El permanganato de potasio se titula en la forma usual con oxalato de sodio. Para establecer la relación de la sal de Mohr con la del permanganato de potasio se

hace una mezcla de 80 mililitros de agua destilada, 20 mililitros de ácido sulfúrico concentrado, 2 gramos de sulfato de amonio y 1 gramo de bismutato de sodio. Esta mezcla se lleva ebullición, se filtra como el problema y se lava con 100 mililitros de solución sulfúrica al 2%. Se le añade una cantidad medida exactamente de sal de Mohr y se titula con la solución de permanganato de potasio. Si se usa solución de sal de Mohr, debe ser valorada diariamente contra el permanganato. Todos los cálculos se hacen en la forma acostumbrada.

La determinación espectrográfica del cerio es difícil y de precisión pobre, con errores hasta de un 10 por ciento. La determinación colorimétrica es errática. Estos dos métodos no se utilizaron. El método más utilizado fue el de Metzger.

La determinación del itrio se hizo aprovechando la diferencia de solubilidad de sus sulfatos respecto a la solubilidad de los sulfatos del resto de las tierras raras.

El praseodimio y el neodimio se determinaron colorimétricamente aprovechando las diferencias de color de sus percloratos. Se usó un espectrofotómetro Beckman Modelo DU con celdas de cuarzo.

La espectrometría de absorción atómica se utilizó para cuantificar lantano, neodimio y praseodimio empleando flama de óxido nitroso.

El resto de los análisis, calcio, manganeso, hierro, silicio etc. se determinaron por métodos tradicionales de vía húmeda.

Resultados del análisis químico en muestra seca a 110° C.

Pérdida en ignición	5.15%
SiO ₂	31.23 "
Fe ₂ O ₃	13.45 "
Al ₂ O ₃	17.01 "
TOTR + ThO ₂ *	16.71 "
CaO	13.98 "
MnO ₂	0.26 "
ND **	2.21 "
Suma	100.00

* TOTR + ThO₂ = total de óxidos de tierras raras e itrio más óxido de torio.

** ND = no determinado

Análisis del TOTR + ThO₂

ThO ₂	2.35%
CeO ₂	49.69 "

La ₂ O ₃	20.31 "
Nd ₂ O ₃	15.34 "
Pr ₆ O ₁₁	4.64 "
Sm ₂ O ₃	1.84 "
Gd ₂ O ₅	0.75 "
Y ₂ O ₃	2.20 "
ThO ₂	3.39 "
Otros	1.84 "
Suma	100.00 "

De la muestra general se tomaron porciones de 50 gramos para los trabajos experimentales de disolución del mineral, y separaciones del grupo de las tierras raras y torio.

Experimentación

Las muestras de 50 gramos se pulverizaron a diferentes granulometrías, y se disgregaron con diferentes concentraciones de ácido clorhídrico, a varias temperaturas y tiempos de ataque. La siguiente descripción es lo que se consideró óptimo para las características del mineral tratado.

Descripción del trabajo en una muestra definitiva.

1. Disolución (1)

Molienda del mineral 50 mallas U. S. Tyler Standard.

Peso de la muestra 1 kilogramos.

HCl peso específico 1.2 g/cm³. 1.6 kilogramos.

Tiempo de ataque 4 horas

La reacción es exotérmica.

Reactor de Vidrio Pyrex de 4 litros de capacidad.

El mineral se disuelve hasta donde es posible. Todos los elementos metálicos quedan como cloruros solubles. La parte insoluble está constituida únicamente por sílice.

Terminado el ataque se deja enfriar, se añade un floculante y se agita y deja asentar y se filtra.

2. Filtración

Se hace con un embudo Büchner para filtración con vacío, recibiendo en matraz de 4 litros de capacidad lavando el precipitado con agua caliente a 50° C. El precipitado es sílice insoluble. La solución contiene los cloruros de elementos de tierras raras, torio, itrio, calcio, hierro y aluminio.

El precipitado se guarda para enviar al desperdicio

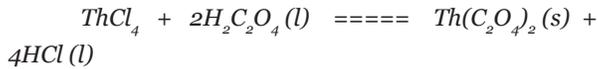
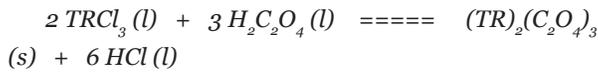
Se pasa la solución a un recipiente de 15 litros y lleva el volumen a 9 litros con agua a 50° C.

3. Precipitación de oxalatos insolubles en agua

A la solución de 9 litros se le añaden 2.8 litros de otra solución de agua conteniendo 700 gramos de ácido oxálico dihidratado disueltos. Se agita perfectamente y se deja enfriar la solución y reposar dos horas para que los cristales de oxalatos crezcan.

El precipitado en las condiciones indicadas contiene los oxalatos de tierras raras, itrio y torio. La solución contiene los oxalatos solubles de los demás elementos presentes en el mineral.

Reacciones: (cloruros de tierras raras, cloruro de itrio y cloruro de torio: $TRCl_3$)



4. Filtración

Se filtra en embudo Büchner recibiendo la solución en un matraz de filtración al vacío lavando el precipitado con agua caliente a 50°C. El precipitado se seca a 110°C. El filtrado con los oxalatos solubles se envía al desperdicio.

5. Ignición

Al precipitado seco se le lleva a ignición a 750°C. Los oxalatos pasan a óxidos, constituidos por óxidos de tierras raras, itrio y torio.

Peso de TOTR + ThO_2 = 168.3 g.

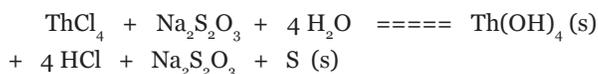
6. Disolución (2)

Todos los óxidos obtenidos se disuelven en 365 ml de HCl concentrado (g. esp. 1.20 g/cm³) y se evapora la solución a 250 mililitros. Se diluye a 4 litros con agua a 70° C.

7. Separación del torio

Se separa el torio precipitándolo de la solución como hidróxido añadiendo 280 mililitros de solución al 25% de $Na_2S_2O_3$ y llevando a ebullición durante cinco minutos. Se deja asentar el precipitado y se filtra, lavando con agua a 80° C. En el líquido van las tierras raras como cloruros.

Reacción de separación del torio



Se separa el hidróxido de torio por filtración el cual contiene azufre y algo de tierras raras, y la solución obtenida se le lleva a ebullición hasta total precipitación del

azufre presente. Se filtra nuevamente y se reúnen los dos filtrados. El precipitado de hidróxido de torio se junta con el segundo precipitado de azufre y se guarda para su posterior purificación.

Al filtrado (suma de los dos anteriores) se le añade agua a completar 9 litros de volumen.

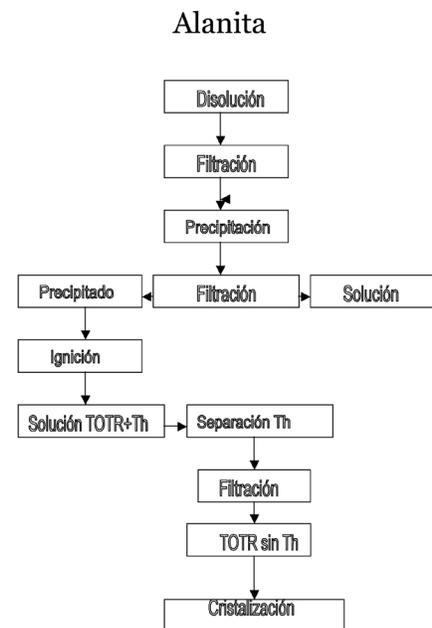
8. Obtención de TOTR sin torio

Los 9 litros de solución resultante se calientan a 50° C y se precipitan nuevamente los oxalatos de tierras raras añadiéndoles 400 gramos de ácido oxálico disueltos en 1.4 litros

de agua. Se dejan crecer los cristales durante dos horas y se filtran. Se secan a 110° C y se llevan a ignición, a 750° C. Peso de TOTR sin torio: 143.2 g. con el siguiente análisis:

	Análisis en%	Contenidos en 143.2 g.
CeO ₂	51.43%	73.64 g
La ₂ O ₃	21.02 "	30.10 "
Pr ₆ O ₁₁	4.80 "	6.87 "
Nd ₂ O ₃	15.88 "	22.74 "
Sm ₂ O ₃	1.90 "	2.72 "
Gd ₂ O ₃	0.78 "	1.12 "
Y ₂ O ₃	2.28 "	3.26 "
Otros	1.90 "	2.72 "

Diagrama de flujo simplificado



9. Cristalización

Los 143.2 gramos de TOTR se disuelven en 240 mililitros. de HNO_3 g.esp. 1.4 (g/cm^3) y se les adicionan 160 gramos de nitrato de amonio cristalizado. Se lleva la solución por evaporación a una densidad de 65° Bé y se establece un esquema de cristalización (1)

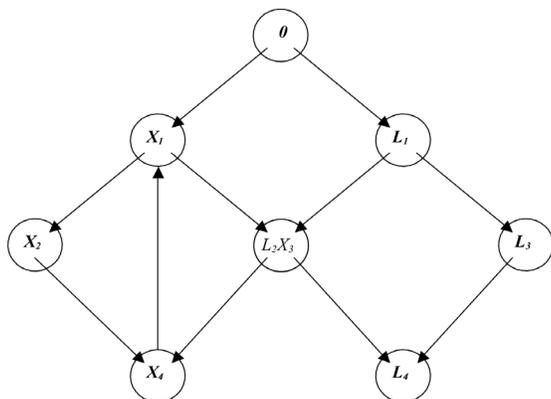
El esquema funciona en general como sigue:

La solución de sales dobles de lantánidos y amonio se evapora a un punto donde la mitad aparente del material cristalice al enfriarse a temperatura ambiente. Los cristales se separan del licor madre obteniéndose dos fracciones: licor y cristales. Las dos fracciones se recristalizan para que a su vez rindan la mitad de su volumen aparente, en nuevos cristales.

Opera así: 1) los cristales se mezclan con un poco de solvente y la solución obtenida se evapora para que cristalice la mitad aparente del material, y 2) la fracción licor se evapora hasta lograr la cristalización como en los casos anteriores

Los cristales se separan de los licores, existiendo ahora cuatro fracciones. Combinando luego el licor de la fracción 1 con los cristales de la fracción 2 se deja que las tierras raras mas solubles emigren al extremo soluble de la serie, y las más insolubles se dirijan hacia el extremo de mayor facilidad de cristalización. En este momento la muestra original queda dividida en tres fracciones. Cada una de estas se cristaliza y se continúan combinando cristales y licores de fracciones adyacentes.

Cada vez que una de tales fracciones cristaliza aparece una fracción extra repitiendo el proceso hasta que en unas cuantas cristalizaciones se separan el cerio y el lantano con cierta facilidad. Ver esquema (1).



ESQUEMA (1) CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA PARA SEPARACIÓN DE CERIO

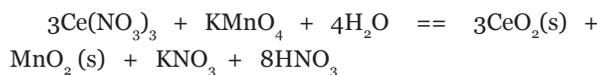
Funcionamiento del esquema del cerio.

En "O" se encuentra la solución nítrica de TR conteniendo 143.2 g de TOTR con 49.7% de CeO_2 . a la que se le han adicionado 160 g de NH_4NO_3 y llevado a una densidad Bé 65° . Se deja cristalizar y se obtienen X_1 y L_1 . Se filtran los cristales (X_1) en embudo de vidrio fritado aplicando vacío y quedan separados del licor L_1 .

Los cristales X_1 se disuelven en el mínimo de agua y llevan a Bé 65° . Se obtienen X_2 y L_2 .

Los cristales X_2 tienen 96.04% de pureza como sal doble de cerio y amonio. Con un contenido de CeO_2 de 29.85 g. Al licor L_1 se le lleva a Bé 65° y deja cristalizar.

Se obtienen X_3 y L_3 . Se reúnen X_3 y L_2 , se dejan cristalizar y se obtienen X_4 y L_4 . Los cristales X_4 se reúnen con X_1 para seguir alimentando X_2 que se sacan del circuito como producto final. Al cerio que queda en L_4 y L_3 se le precipita con permanganato de potasio según la siguiente reacción:



Procedimiento: A la solución de $L_4 + L_3$ se le lleva a pH 4 con solución de carbonato de sodio. Se pone en ebullición y precipitan los dióxidos de cerio y de manganeso con una solución de KMnO_4 al 20 en agua. Como en la reacción se produce ácido nítrico la solución se vuelve ácida por lo que debe vigilarse el pH continuamente. Se filtran los dióxidos lavando el precipitado con agua caliente a 80°C .

El peso del óxido de "cerio residual" es de 16.1 g. con 95% de pureza en CeO_2 . Este residuo de óxidos de cerio y manganeso se disgrega en agua y trata con ácido oxálico disuelto en agua, que solubiliza al dióxido de manganeso y precipita el oxalato de cerio que puede pasarse a óxido por ignición. Su pureza alcanza un 95 como CeO_2 . Puede comercializarse así o pasarlo a nitrato e integrarlo a X_1 y cristalizar en el esquema.

Balace en función del CeO_2 :

Contenidos en g. de CeO_2

En O	73.64	
En X_2	29.85	
En X_4	27.60	
En $L_3 + L_4$	16.19	
Suma	73.64	73.64

Los cristales tienen la fórmula: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

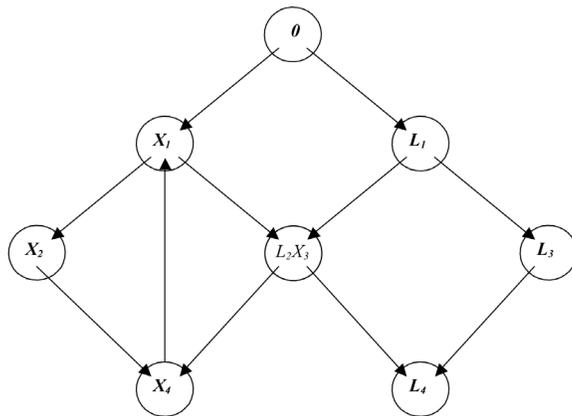
El filtrado contiene las tierras raras sin cerio, donde se precipitan con ácido oxálico, se filtran y llevan a

ignición a 750° C. Se obtienen óxidos de lantano, praseodimio, neodimio e itrio con un peso de óxidos de 59.53 g. y el siguiente análisis:

La ₂ O ₃	43.34%
Pr ₆ O ₁₁	9.79 "
Nd ₂ O ₃	32.74 "
Sm ₂ O ₃	3.91 "
Gd ₂ O ₃	1.61 "
Y ₂ O ₃	4.69 "
Otros	3.91 "

Estos óxidos se disuelven en 98.5 ml. de HNO₃ g.esp. 1.4 (g/cm³) y se les añaden 65.7 gramos de NH₄NO₃ y se establece el esquema de cristalización (2) donde en la rama izquierda se obtiene un enriquecimiento en lantano como sal doble de lantano y amonio La(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O. En el centro del esquema se van concentrando neodimio praseodimio. El itrio se concentra en la rama derecha, pero llega un momento en que la separación por cristalización fraccionada ya no opera satisfactoriamente por lo que hay que cambiar de sal a sales de magnesio, y llegar a concentraciones comerciales. Para obtener elementos o compuestos de mucha mayor pureza se recurre a la separación por intercambio iónico o extracción por solventes.

Ver esquema 2.



ESQUEMA (2) CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA PARA EL LANTANO

En este esquema puede seguirse el mismo procedimiento que en la separación del cerio, alimentando X₁ con X₄. Los cristales de X₂ salen con una pureza de 95% y pueden ser purificados en otra recrystalización si se precisa mayor pureza. Los cristales tienen la fórmula La(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O.

A medida que se han ido separando el cerio y el lantano la mezcla se va enriqueciendo en praseodimio, neo-

dimio itrio y los demás elementos. Con la cristalización fraccionada pueden obtenerse productos utilizables en el mercado que no requieren una extrema pureza que sólo podría obtenerse mediante numerosas cristalizaciones pudiendo estas llegar a cientos o miles.

Actualmente la obtención de elementos muy puros de tierras raras, se consigue con el proceso de intercambio iónico o el de cristalización por solventes.

Balance en función del lantano:

Contenidos en g.

En O		25.80
En X ₂	17.22	
En X ₄	6.95	
En L ₃ + L ₄	1.63	
Suma	25.80	25.80

Después del esquema 2 queda el resto de las tierras raras con la siguiente composición:

LaO ₃	5.65%
Pr ₆ O ₁₁	15.75 "
Nd ₂ O ₃	50.98 "
Sm ₂ O ₃	7.63 "
Gd ₂ O ₃	2.95 "
Y ₂ O ₃	9.02 "
Otros	7.98 "

Este producto puede comercializarse como concentrado de neodimio o puede separarse del praseodimio aumentando las concentraciones de ambos para su venta como productos crudos.

Comercialmente las concentraciones que se obtienen en la cristalización fraccionada son buenas, pero para determinadas investigaciones se requieren los elementos con alta pureza y deben obtenerse por técnicas de intercambio iónico o extracción por solventes. Los compuestos de tierras raras ligeras a que se refiere este estudio son las más utilizadas comercialmente.

10. Conclusiones

Este estudio se realizó con el único mineral de tierras raras que se ha encontrado en México con posibilidades de explotarse para substituir aunque sea parcialmente las importaciones que se hacen de otros países. No se han cuantificado las reservas. Al principio de este estudio se establece que podría hacerse una substitución parcial estas importaciones, y que si se encuentran otros minerales de tierras raras podría hacerse una substitución total, pero por la forma en que se obtuvieron las muestras para el estudio y conociendo las características

de las pegmatitas estudiadas se considera que se podría hacer una importante sustitución de importaciones de compuestos de tierras raras, que actualmente son del orden de cien toneladas anuales en diferentes compuestos. Una de las pegmatitas en explotación ha suministrado cuatro toneladas de alanita al beneficiarse por feldespatos en el núcleo central. No se han visto señales de agotamiento de la alanita.

El pequeño contenido de torio que se recupera puede almacenarse para un posible uso no nuclear como material radioactivo, como aditivo para obtención de aceros especiales, piedras de encendedores, carbones de arco, etc. Un interesante uso sería el de la fabricación de manguitos de incandescencia de Auer para lámparas de combustible líquido o sólido

El residuo de las tierras raras pesadas que se acumula puede usarse como material de investigación sobre el mismo tema.

11. Usos de compuestos de tierras raras ligeras

El elemento mas importante de las tierras raras es el Cerio que se emplea desde sus concentrados al 40 o 50% en óxido de cerio, para su reducción a "metal misch". Como compuestos se elaboran hasta una pureza de 98% aproximadamente, siendo el 2% restante, otros elementos de tierras raras.

El compuesto de cerio de mayor uso es el óxido. La industria vidriera lo consume en cantidades superiores a 250,000 kilogramos anuales. Es un excelente pulidor que supera con mucho al óxido de hierro. Se usa para pulir lentes de precisión, cinescopios de televisión, prismas y espejos. En la fabricación del vidrio se usa como decolorante. Con óxido de cerio adicionado al vidrio, se hacen vidrios absorbentes de luz ultravioleta. Vidrios para ventanas blindadas contra radiaciones en vidrios al alto plomo. En la industria cerámica es un opacificante. Como titanato de cerio imparte color amarillo al vidrio. Los manguitos de incandescencia de Auer tienen un 2% de óxido de cerio y 98% de óxido de torio. Un reactivo analítico muy importante es el hexanitratato cerato amónico que se utiliza en oxidimetría, y como oxidante de compuestos orgánicos. Es un catalizador en reacciones de síntesis como la del amoníaco, dehidrogenación de alcoholes e hidrocarburos, esterificaciones, halogenaciones, etc.

El cerio junto con el magnesio se emplea en la fabricación de hierro nodular.

El lantano confiere mayor refringencia al vidrio óptico. Con lantano especialmente purificado se fabrican vidrios ópticos sin sílice para lentes de cámara de muy alta calidad. Compuestos de lantano se emplean en técnicas de análisis por espectrometría por absorción atómica. El lantano se emplea en la investigación de los superconductores.

El neodimio imparte al vidrio un color púrpura que no puede obtenerse con algún otro elemento. Se usa para absorber la luz amarilla a través de los lentes de los trabajadores del vidrio. El praseodimio tiene amplio uso como colorante cerámico. Los materiales fosforescentes de itrio se emplean en monitores de televisión a color. Con el itrio se hacen granates empleados en la industria y en joyería.

Los elementos y compuestos de las tierras raras han ido empleándose en la industria en general cada vez más. En el campo de la investigación han arrojado mucha luz sobre la estructura de los átomos, el funcionamiento de los reactores nucleares, superconductores, imanes de altísima susceptibilidad magnética, productos cerámicos para temperaturas elevadas, etc. Con los datos de esta investigación se ha diseñado una planta piloto de la cual posteriormente se hará el informe correspondiente 

Referencias Bibliográficas

- SPEDDING Y DAANE.,
1961. The Rare Earths. John Wiley. New York.
- FRITZ ULLMANN.,
1932. Enciclopedia de Química Industrial. Sec. IV. Tomos III y VI. Gustavo Gilli . Barcelona.
- DANA`S.,
1963. Manual of Mineralogy. Rev. Cornelius S. Hurlbut Jr. John Wiley. New York.
- KIRK OTHMER.
Encyclopedia of Chemical Technology., John Wiley. New York.
- E.B., G. N.,
1972. Rare Earth and Yttrium and Samarium Abundance in Rocks and Minerals Determinated by Ion Exchange, -Ray Fluorescence Procedure, Analytical Chemistry 2131.
- HUGO ZABRE RAMÍREZ Y RUTH VIRGINIA ANDRADE CARAVEO

1981. Química del Cerio. Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial. México.
- WILFRED W. SCOUT.,
- 1962 Standard Methods of Chemical Analysis. Van Nostrand, New York.
- MILLER, A. G.,
- 1974 Determinación de Tierras Raras en Plutonio por Análisis de Emisión de Rayos X, Analytical Chemistry 1720.
- G.CHARLOT.,
1964. Colorimetric Determination of Elements. Principles and Methods, Elsevier, Nueva York.
- HILLEBRAND ET AL.
1962. Applied Inorganic Analysis, John Wiley. Nueva York
- Ciudad Universitaria, La Paz, B. C. S. Julio 4 del 2006.