



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

**SEPARACION DE TIERRAS RARAS LIGERAS EN MINERALES MEXICANOS.**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

P r e s e n t a :

**SAMUEL KUPERSTEIN APORTELA**

México, D. F.

1986



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## I N D I C E .

INTRODUCCION	=====	1
HISTORIA	=====	3
OCURRENCIA DE MINERALES	=====	9
PROCESOS DE SEPARACION	=====	17
DESCRIPCION DEL PROCESO	=====	22
INTERCAMBIO IONICO	=====	25
INTERCAMBIADORES IONICOS	=====	31
EXPERIMENTACION	=====	39
RESULTADOS	=====	53
ANALISIS ECONOMICO	=====	60

USOS DE LAS	
TIERRAS RARAS =====	63
CONCLUSIONES =====	75
ANEXO I =====	77
BIBLIOGRAFIA =====	85

## I N T R O D U C C I O N .

El grupo de elementos conocido como "Tierras Raras" está siendo estudiado desde hace aproximadamente 160 años.

Estos elementos abundan en la superficie terrestre sólo que ampliamente distribuidas, y solo se conocen pocas acumulaciones de sus minerales. Es por esto que se ha conservado el nombre que identificó a estos minerales desde el principio sin ser totalmente correcto.

Durante los primeros años de investigación de estos elementos no se les encontró ninguna aplicación, esta situación se prolongó 125 años, lapso en el que se les encontraron pocos usos industriales. Hoy en día se les ha ido utilizando cada vez más y se prevén usos importantes para un futuro próximo.

La gran similitud de sus propiedades en soluciones acuosas y los tediosos métodos para su separación, hacen que los elementos y compuestos de las tierras raras sean muy costosos y difíciles de obtener comercialmente.

Las verdaderas tierras raras son los elementos de la Tabla Periódica comprendidos entre los números atómicos del 58 al 71 inclusive.

Son 14 los verdaderos elementos de la tierras raras, asociados a ellos se encuentran los elementos lantano (n.at. 57), ytrio (n.at. 39), y escandio (n.at. 21). El elemento que encabeza la serie de las tierras raras es el cerio (n.at. 58).

El objetivo de este trabajo, es el de estudiar un proceso de separación de estos elementos que se pueda aplicar a minerales mexicanos.

2,9  
HISTORIA.

3

En el año de 1794 J. Gadolin descubrió en el mineral llamado más tarde, en su memoria, gadolinita, una nueva tierra que se llamó tierra de Ytter.

En 1803 Klaproth descubrió que en el mineral llamado "tungstenita de Bastnäs", existía un nuevo "cuerpo mineral", que fue llamado cerio.

En estas tierras estaban contenidas toda una serie de tierras raras nobles, cuya obtención y separación en estado de pureza, sólo se podía hacer paso a paso.

Berzelius, en 1814 obtuvo de la tierra de Ytter el cerio puro.

La química de las tierras raras recibió gran impulso debido a los trabajos de Mosander, ya que encontró que en la tierra de cerita, acompañaban al cerio dos nuevos elementos, el lantano y el didimio.

En 1843, Mosander demostró que la tierra de Ytter era más compleja, pues se componía del óxido incoloro de la tierra de Ytter y además, del óxido amarillo del erbio y del óxido rosa del terbio.

En el año de 1860 se establecen las leyes fundamentales del análisis espectral, creandose así un medio auxiliar para la separación de las tierras raras en estado de pureza. Antes de esto, los procesos de separación así como el grado de pureza de las tierras raras se efectuaban por la determinación de los equivalentes.

Con los espectros de absorción se comprobó que incluso las tierras incoloras dan espectros sumamente característicos, en particular en la región ultravioleta del espectro.

En 1878 el iterbio fue aislado por Marignac de la tierra erbínica, y un año más tarde Wilson aisló al escandio.

J. Cleve, del residuo de la tierra erbínica aisló el neodimio, el holmio y el tulio. En esa misma época se descubrió el



samaritio en las tierras ceríticas.

Los métodos de separación que se empleaban estaban fundados en la diferencia de basicidad de los elementos, y de vez en cuando en la diferencia de solubilidad.

Auer von Welsbach fue el primero que introdujo el proceso de cristalización fraccionada de las sales fácilmente solubles, y de esta manera separó al didimio en neodimio y praseodimio, a base de los nitratos dobles de amonio y sodio.

En 1870 Lecoq de Boisbaudran descubrió el disprosio; la obtención del europio fue trabajo de Urbain y Sancoombe, ya que fueron los que mejor lo dieron a conocer.

En 1909 Auer von Welsbach y Urbain, en forma independiente, dividen al iterbio en dos elementos a los que el primero llamó lutecio y neoterbio, y el segundo aldebaranio y casiopeyo.

En los últimos decenios se han venido conociendo un conjunto de hechos importantes en la química de las tierras raras.

Cronológicamente los descubrimientos de las tierras raras pueden describirse como sigue:

- 1794 Gadolin descubre la "tierra de Ytterby".
- 1803 Klaproth, Berzelius y Hisinger, en forma aislada, encuentran un elemento al que llamaron cerio en honor a Ceres, diosa de la mitología griega.
- 1839 Mosander encuentra el lantano, que significa escondido.
- 1843 Mosander encuentra el terbio, al que llamó así en honor de Ytterby, Suecia.
- En este mismo año el erbio es aislado también por Mosander.
- 1878 Marignac descubre el ytterbio.
- 1879 T. Cleve descubre el talio, al que llamó así porque antiguamente Escandinavia se llamaba Thule.

En este mismo año, Cleve y Soret en forma separada descubren el holmio, dándole ese nombre en honor a la ciudad de Estocolmo.

Lecoq de Boisbaudran encuentra el samario en la tierra de Samarskita.

- 1880 Marignac aísla el gadolinio, dándole ese nombre en honor a Gadolin, iniciador de los estudios de las tierras raras.
- 1885 Auer von Welsbach descubre el praseodimio en residuos que habían quedado de la extracción del cerio y lantano. En este mismo año, Auer von Welsbach da a conocer el neodimio.
- 1886 Lecoq de Boisbaudran aísla el disprosio que significa difícil de encontrar.
- 1889 W. Crookes separa el europio, llamado así por Europa.
- 1907 G. Urbain anuncia haber encontrado el lutecio, mismo que en 1908 Auer von Welsbach encontró aisladamente. Su nombre derive de lutecia que era el antiguo nombre de París.

En 1913 Bohr y en 1914 Moseley, establecieron las bases para deducir que la familia de las tierras raras estaría compuesta por 15 elementos. Moseley predijo que el elemento faltante, una vez que se habían encontrados 14, quedaría colocado entre el Nd(60) y el Sm(62) de la tabla de Mendeleiev.

No fue sino hasta 1947 que L.E. Glendenin, J.A. Marinsky y C.D. Coryell, analizando las cenizas de un reactor nuclear encontra-

ron el elemento, que fue nombrado prometio, por Prometeo, que fue quien dió fuego al hombre.

Es de esta manera como termina la búsqueda de los elementos de las tierras raras iniciada en 1797.

3,23, 2-1

OCURRENCIA DE MINERALES DE  
TIERRAS RARAS EN MEXICO Y  
EN EL MUNDO .

A consecuencia de la gran analogía entre las distintas tierras raras, éstas nunca se presentan por separado, sino que todos los minerales que contienen principalmente estas tierras, tienen siempre toda la serie completa de ellas en mezcla isomorfa.

Tan solo el escandio parece ser la excepción de este hecho experimental.

Las tierras raras se encuentran siempre en rocas eruptivas o en pizarras cristalinas; principalmente en gneis y en granito - (pegmatita). Con frecuencia se encuentran en las arenas de aluvión (arenas monacíticas).

A continuación se da una lista de los minerales más importantes así como sus características.

1.- Nombre: Cerita.

Cristalografía: Cristales raros.

Propiedades: Comúnmente maciza, dureza 5.5, gravedad específica de 4.66, color entre moreno claro a rojo cereza.

Composición: Silicato de tierras raras con un contenido de 60-70% de éstas.

Ocurrencia: Principalmente en Suecia.

2.- Nombre: Allanita u Ortita;  $X_2Y_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$

X= Ca, Ce, La, Na.

Y= Al, Fe, Be, Mg.

Cristalografía: Monoclínico.

Propiedades: Fractura irregular, quebradiza, dureza de 5.5-6, gravedad específica de 3-4.2, lustre submetálico, color de moreno a negro.

Composición: Silicato aluminico calcico de tierras raras con un contenido de 15-30% de ellos.

Ocurrencia: Es un mineral secundario de las rocas ígneas profundas como el granito; también en pegmatitas. Se le encuentra en Rusia, Noruega, Groenlandia, México y Estados Unidos.

3.- Nombre: Monacita.

Cristalografía: Monoclínico.

Propiedades: Fractura concoidea a irregular, dureza de 5-5.5, gravedad específica de 4.9-5.3, lustre tirando a resinoso, color de moreno rojizo a amarillento.

Composición: Fosfato de tierras raras con un contenido del 60% de estas tierras.

Ocurrencia: Es un mineral secundario de granitos, gneis y pegmatitas; se le encuentra en Rusia, India, Brasil y Estados Unidos. En México en escasas cantidades o no se ha encontrado.

4.- Nombre: Gadolinita;  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{Yb})_2(\text{SiO}_4)_2$ .

Cristalografía: Cristales con frecuencia prismáticos, burdos y gruesos.

Propiedades: Quebradizo, dureza de 6.5-7, gravedad específica de 4-4.5, lustre vítreo a grasoso, color negro o negro verdoso:

Composición: Es un silicato de tierras de ytrio con un contenido del 40% de éstas.

Ocurrencia: Se le encuentra en Noruega y en el Oeste de Australia.

5.- Nombre: Xenotima;  $Y_2O_3 \cdot PO_4$

Cristalografía: Tetragonal.

Propiedades: Quebradiza, dureza de 4-5, gravedad específica de 4.45-4.56, lustre resinoso a vítreo, color moreno amarillento a amarillo pálido, opaca.

Composición: Es un fosfato de ytrio con 60-65% de estas tierras.

Ocurrencia: Es un mineral secundario de las vetas de pegmatita, se le encuentra en Noruega, Suiza y Brasil.

6.- Nombre: Euxenita.

Cristalografía: Pseudoortorrómbica.

Propiedades: Maciza, dureza de 6.5, gravedad específica de 4.7 a 5, infusible, color negro tirando a moreno.

Composición: Es un niobato y titanato de ytrio, erbio, cerio y uranio.



Ocurrencia: Se le encuentra en Finlandia, Madagascar, Brasil, Groenlandia, Estados Unidos.

7.- Samarskita;  $R_3R_2(Mb, Ia)_6O_{21}$  donde  $R_2 = Fe, Ca, UO_2$  y  
 $R_3 = Ce, Y.$

Cristalografía; Ortorrómbico.

Propiedades: Dureza de 5-5.5, gravedad específica de 5.6-5.8, quebradiza, color negro terciopelo.

Composición: Es un óxido de tierras ytricas y ceríticas.

Ocurrencia: Se encuentra generalmente en los feldespatos; en Rusia, Madagascar y Estados Unidos.

Dentro de los minerales menos importantes tenemos la Törnebohmita que es un silicato de metales de cerio, la Tesingolita que es un silicato de calcio y tierras raras, la Bazita que es un silicato de escandio y de tierras raras, la Uozita que es un silicato de tierras raras, la Yttrialita que es un silicato de torio y de metales de ytrio, la Rowlandita que es un silicato de ytrio, la Tallenita que también es silicato de ytrio, la Thortvetita, la Mackintoshita, la Torogumita que es un silicato de uranio, torio y cerio,

la Hidrotorita que es un silicato hidratado de torio; hasta pasar de trescientos.

Los distintos miembros de las tierras raras se distinguen poco entre sí por sus propiedades químicas y físicas.

Los coeficientes de solubilidad de sulfatos y oxalatos de las tierras raras, en agua y ácidos, son de igual magnitud, y los datos termoquímicos como calores de formación de los óxidos se diferencian poco entre sí. A pesar de esto cada elemento tiene sus propias características muy marcadas.

Los distintos elementos de una serie de mezclas isomorfas tan solo se diferencian por la composición distinta de las bases y los radicales ácidos.

Como radicales ácidos, además del silícico y fosfórico, son también importantes el titánico, niobico y tantálico.

Comunmente existe en los minerales, un grupo principal de un número determinado de tierras raras y otro grupo de componentes secundarios. Esta distinta manera de presentarse condujo a la distinción entre tierras ceríticas e ytricas. Esta división en grupos se ha deducido en parte, de la manera como se presentan naturalmente las dos series, pero principalmente en que las propiedades químicas de los elementos de cada grupo son muy semejantes, y en particular, los coeficientes de basicidad y solubilidad de muchas sales son distintos de las de otro grupo.

En el grupo de las tierras ytricas hay que distinguir todavía las tierras terbónicas, erbónicas e yterbónicas; de modo que tendremos la siguiente división:

Tierras Ceríticas: Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio y samario.

Tierras Ytricas: Tierras Terbónicas: Europio, Gadolinio y Terbio.

Tierras Erbónicas: Disprosio, Holmio, Erblio y Tulio.

Tierras Yterbónicas: Yterbio, Lutecio.

Ytrio.

Escandio.

Por su carácter químico, figuran las tierras entre las bases relativamente fuertes, que como consecuencia forman sales neutras aún con los aniones de ácidos débiles, como por ejemplo el ácido carbónico.

Su base más fuerte, el óxido de lantano, al mezclarse con agua desprende calor y absorbe el ácido carbónico del aire.

Sus oxalatos son difícilmente solubles en agua y ácidos, así como sus carburos.

24.10

PROCESOS DE SEPARACION  
CLASICOS Y MODERNOS .

Debido a los avances tecnológicos para la separación de tierras raras en los últimos veinte años, los métodos utilizados pueden agruparse en métodos clásicos y métodos modernos.

Dentro de los métodos clásicos podemos considerar los siguientes:

- a) Cristalización Fraccionada.
- b) Precipitación Fraccionada.
- c) Reacciones Térmicas.

Los métodos de separación modernos incluyen a:

- a) Intercambio Iónico.
- b) Extracción líquido-líquido.

A pesar de esto, los métodos clásicos son los que aún se siguen usando comercialmente, pero si se toma en cuenta el número de elementos que podemos separar, los métodos modernos son sin duda más eficientes.

A continuación se describirán brevemente cada uno de ellos.

Cristalización Fraccionada.- En este proceso el material inicial para la separación es una mezcla de tierras raras en forma de nitratos dobles de cerio y amonio, ya que de esta forma se tienen buenas propiedades de cristalización.

La solución de esta sal se evapora hasta un punto donde la mitad aparente del material cristalice al enfriarse a la temperatura ambiente. De esta forma separamos los cristales y obtenemos dos fracciones que son, licor madre y cristales. Cada una de éstas se recristaliza para que a su vez rinden la mitad del volumen aparente en forma de cristales; para esto, los cristales obtenidos se disuelven y la solución obtenida se evapora para dar otro criadero al enfriarse. La fracción de licor se evapora hasta lograr la cristalización como en los casos anteriores.

Los cristales se separan de los licores teniendo ahora cuatro fracciones. Combinando el licor de la fracción 1 con los cristales de la fracción 2, se deja que las tierras raras más solubles

pasen al extremo soluble de la serie yendose, los más insolubles, al extremo cristalizabile.

En este momento la muestra original está dividida en tres fracciones. Cada una de estas muestras se cristaliza y se continúa combinando cristales y licores de fracciones adyacentes.

Cada vez que una de estas fracciones es cristalizada se añade una fracción extra, repitiendo el proceso hasta que en unas cuantas cristalizaciones se separen el cerio y luego el lantano, pero necesitandose centenares o millares de cristalizaciones para las tierras más difíciles.

Precipitación Fraccionada.- Este proceso se lleva a cabo aprovechando las diferencias de basicidad de los elementos de las tierras raras e introduciendo un agente precipitante en forma controlada. Una gran variedad de sales solventes, temperaturas y métodos de introducción de agentes precipitantes se han estudiado.

Con este método las operaciones que se practican son mucho menores para obtener los elementos que con el método de cristalización fraccionada.

La forma de operar es similar a la anterior, aquí las fracciones de licor y precipitado pueden combinarse eficientemente si se logra tener métodos de análisis rápidos y exactos.

Las técnicas de análisis utilizadas son espectroscopía de absorción atómica, fluorescencia de rayos X o difracción, por ejemplo.

Para evitar tener muchas fracciones, a medida que el proceso avanza, podemos obtener primero una sola tierra y colectando las otras como mezcla, pueden separarse por otra serie de fraccionamientos.

Reacciones Térmicas.- En este método se descomponen las sales de tierras raras térmicamente de acuerdo con su basicidad; pudiéndose lixiviar parcialmente las sales. Este método puede combinarse con el de precipitación fraccionada.



⊗ Intercambio Iónico.- Este método será descrito en el desarrollo del proceso.

⊗ Extracción líquido-líquido.- En este método se aprovechan las pequeñas diferencias en las propiedades físicas y químicas de los elementos, ya que los dos se utilizan para efectuar un ligero fraccionamiento para que se lleve a cabo una purificación posterior al repetir el fenómeno.

Si un anión dado forma una sal de tierra rara definida cuya solubilidad molar en un medio líquido aumenta con el número atómico, se llevará a cabo una lenta cristalización dando como resultado una concentración de los elementos de número atómico más bajo con respecto a los de número atómico mayor.

## DESCRIPCION DEL PROCESO .

El primer paso para la separación de los elementos de tierras raras en un mineral, es el ataque total de estas.

El mineral usado es una Allanita (Ortita) cuyos yacimientos se encuentran en el estado de Oaxaca.

El ataque total de estas tierras se llevó a cabo con ácido clorhídrico concentrado; hay que tener precaución al efectuar el ataque ya que la reacción es violenta y con producción de espuma.

Una vez que el ataque se ha llevado a cabo completamente, la solución se diluye y filtra para quitar cualquier tipo de impureza. Una vez que la totalidad de las tierras raras están en forma de cloruros, éstas son precipitadas con ácido oxálico para luego ser calcinadas y obtener los óxidos de las mismas.

Una vez que se tiene la mezcla de óxidos de tierras raras se produce la separación del torio, para lo cual se redisuelven los óxidos con ácido clorhídrico.

Una vez que la reacción ha terminado, se disminuye la acidez de la solución para evitar que aparezca mucho azufre coloidal en el momento de precipitar el torio con tiosulfato de sodio.

Cuando se tiene el pH deseado, se agrega tiosulfato de sodio precipitándose el torio como hidróxido, quedando los demás elementos en solución. El torio se separa por medio de una filtración y se la va el precipitado con bastante agua caliente hasta que ya no queden los demás elementos de las tierras raras en ésta.

El hidróxido de torio se seca y luego calcina para obtenerlo en forma de óxido.

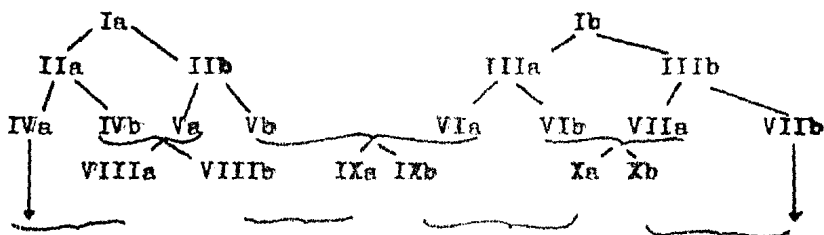
En solución tenemos los demás elementos de tierras raras, los cuales, se precipitan con ácido oxálico y son llevados a óxidos por medio de una calcinación; se disuelven con ácido nítrico para llevarlos a nitratos y a esta solución se le agrega nitrato de amonio para formar los nitratos dobles de tierras raras y amonio.

De esta manera se aprovecha la diferencia de solubilidad de los elementos, siendo el más insoluble el cerio y luego el lantano,

por lo que se puede empezar el sistema de cristalizaciones fraccionadas. Las cristalizaciones deben efectuarse lentamente para obtener un cerio y lantano más puros.

Una vez cristalizado el cerio, separamos el lantano en forma de nitrato doble por el mismo proceso aprovechando que éste es altamente insoluble.

ESQUEMA DE CRISTALIZACION FRACCIONADA.



El subíndice a denota cristales .

El subíndice b denota solución.

Como puede observarse en el esquema anterior, los cristales Ia al disolverse en agua dan un criadero para seguir la cristalización, ya que forman cristales IIa y solución IIb los que a su vez formarán otros criaderos cada uno de ellos.

De la solución Ib por cristalización obtenemos los cristales IIIa y la solución IIIb que a su vez, nos darán otros criaderos como en el caso anterior.

## INTERCAMBIO IÓNICO .

El intercambio iónico puede definirse como un intercambio reversible de iones entre un sólido y un líquido en donde no hay cambio sustancial en la estructura del sólido.

El sólido al que nos referimos en esta definición es la resina que se encarga de efectuar el intercambio, la que puede visualizarse como un hidrocarburo tridimensional y elástico y a la que pueden adherirse un gran número de grupos ionizables.

Las mejores resinas que se han elaborado hasta la fecha son las formadas por la copolimerización del estireno y divinilbenceno, ya que las estructuras de estos hidrocarburos dan un máximo de resistencia a la oxidación, tienen buenas propiedades mecánicas, son insolubles en la mayoría de los solventes comunes y además, debido a su forma esférica, tienen buenas propiedades hidráulicas.

La naturaleza de los grupos ionizables que se adhieren a la red de hidrocarburos determinan el comportamiento químico de la resina intercambiadora.

Existen cuatro grandes tipos de estas resinas las cuales son fuertemente ácidas o basicas y las débilmente ácidas o basicas.

La resina que se recomienda para nuestras necesidades es la Dowex 50 (catiónica), que pertenece al grupo de las fuertemente ácidas.

#### Propiedades Químicas

Capacidades.- La capacidad total de una resina intercambiadora está definida como el número de sitios iónicos por unidad de peso o volúmen de resina. Generalmente se expresa en miliequivalentes por gramo de resina seca al aire.

La capacidad volumínica total de la resina húmeda, es el número de sitios por unidad de volúmen de resina una vez que se ha hinchado por la acción del agua. Esta capacidad es la máxima o teórica que puede tener la resina en cualquier medio acuoso.

Generalmente se expresa en miliequivalentes por mililitro o kilogramos del ion por decímetro cúbico.

La capacidad operacional, se define como el número de sitios iónicos utilizados en un volumen dado de resina en un proceso dado, y se expresa en las mismas unidades que la capacidad total o como un porcentaje de ésta.

☐ Equivalencia de Intercambio.- Establece que los iones equivalentes que entran en la columna tienen que ser los mismos que salen.

Esto puede verse afectado por ciertos factores como pueden ser una precipitación dentro de la columna, o que algunos materiales sean adsorbidos en la resina temporalmente.

De cualquier manera, un balance en una base equivalente es fácil de obtener.

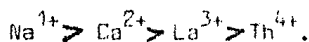
☐ Selectividad de Intercambio.- La selectividad determina la eficiencia de un proceso en el que una resina se usa para recuperar iones de una solución diluida y, la facilidad con que éstos pueden removerse de la resina.



El equilibrio entre los iones, las resinas intercambiadoras y la solución dependen de muchos factores, de los cuales los más importantes son la naturaleza intercambiadora de los iones, la naturaleza de la resina intercambiadora y la naturaleza de la solución.

Con respecto a la naturaleza de los intercambiadores iónicos, la carga, el tamaño, la polarización y la hidratación son los más importantes.

En soluciones diluidas los iones con mayor carga eléctrica son los más fuertemente retenidos que los que tienen baja carga. Por ejemplo, con Dowex 50 la retención sigue este orden ;



La selectividad de los intercambiadores iónicos por los iones, aumenta con el incremento en el número atómico de los iones que están en el mismo grupo. Para los iones de misma valencia pero diferente grupo, la selectividad puede aproximarse a sus coeficientes de actividad; entre más grande sea éste más grande será el potencial intercambiable.

Un ejemplo de la polarización y la hidratación es la adsorción de la serie Li 4 Cs, en donde el grado de hidratación decrece y por ende la polarización de los iones metálicos alcalinos aumenta con el incremento en el número atómico.

El ion con menor volumen hidratado será preferencialmente adsorbido, y en presencia de agentes acomplejantes el ion intercambiador adsorberá preferentemente a iones contrarios que muestren la mínima tendencia para formar complejos en solución.

Para la descripción teórica y práctica en el intercambio iónico, y por lo tanto, de las selectividades, los llamados coeficientes de distribución, cocientes de selectividad y factores de separación pueden ser usados.

El coeficiente de distribución del peso de un elemento está definido por la ecuación:

$$K_d = \frac{C_1 / \text{g. de resina.}}{C_2 / \text{ml. de solución.}}$$

En la ecuación,  $C_1$  es la cantidad del ion metálico adsorbido en un gramo de resina húmeda, y  $C_2$  la cantidad del ion metálico remanente en un mililitro de solución después de que el equilibrio se ha alcanzado.

El factor de separación, está dado por la relación de los coeficientes de distribución de los diferentes elementos que fueron obtenidos en las mismas condiciones experimentales.

$$\text{Factor de separación } (\alpha) = Kd_a / Kd_b.$$

Esta relación determina la separabilidad de dos elementos por intercambio iónico.

Para la determinación experimental del  $Kd$  se pesa una cantidad conocida del elemento, por ejemplo 5mg. y se disuelven en un volúmen conocido de solvente (20 ml.), se agita con una cantidad pesada de resina intercambiadora (1 g.) hasta que el equilibrio se alcance. Después de esto la mezcla se filtra, y en el filtrado la cantidad de elemento que no fue adsorbido, se determina usando un método cuantitativo apropiado.

Basandose en esta determinación, el  $K_d$  puede determinarse usando la ecuación anterior. Este método es recomendable cuando se espera un  $K_d$  mayor de 10.

### Intercambiadores Iónicos.

Un intercambiador iónico debe poseer muchas cualidades que a continuación se enumeran.

- 1) El material debe ser casi insoluble en rangos muy amplios de pH, más aún, es preferible usarlo en medios muy ácidos o soluciones salinas.
- 2) La capacidad intercambiadora debe ser lo suficientemente alta para asegurar la operación práctica.
- 3) La adsorción y elución tienen que ser rápidas para que la columna opere en rangos de flujos razonables. Esto es, que la red del polímero sea lo suficientemente amplia para permitir una libre difusión de los intercambiadores iónicos, por lo que la sección de enlace no debe ser muy alta.
- 4) La resistencia al desgaste debe ser muy buena para que la columna pueda soportar y eluir muchas veces sin complicaciones severas.

- 5) Se deben preparar los iones intercambiadores en tal forma que el menor cambio en el método o material para la preparación, no causen mayores daños.
- 6) La selectividad debe ser muy alta para que la separación entre diferentes iones pueda efectuarse en una variación deseable o disponible de pH.
- 7) Si la separación va acompañada por un cambio en el pH, el ion a adsorberse tiene que ser capaz de competir con el ion hidrógeno del grupo funcional dentro del rango de pH.

La mayoría de los intercambiadores iónicos inorgánicos tienen una red polimérica con carga negativa por lo que son capaces de actuar como intercambiadores catiónicos. Como ejemplos tenemos fosfato, tungstato, molibdato de circonio.

Las resinas de intercambio catiónico se componen de plásticos que comúnmente son modificaciones del poliestireno, que es el plástico que encontramos en los mangos de los cepillos de dientes. Sin embargo, una resina de intercambio catiónico es químicamente diferente del plástico de estos cepillos porque ha sido tratada con ácido sulfúrico concentrado en caliente.

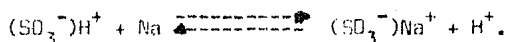
Como todos los plásticos, la resina intercambiadora consiste de un enrejado de una larga cadena de hidrocarburos (muchos miles de unidades de estireno) que se mantienen juntas por puentes o eslabones de divinilbenceno (DVB).

En la manufactura de las resinas de este tipo, una mezcla que contenga 90% de estireno y 10% de DVB son fuertemente sacudidas en agua; puesto que ni el estireno ni el DVB son solubles en agua, obtenemos pequeñas gotas esféricas suspendidas en el agua.

Adicionando un catalizador que promueva la polimerización del estireno y del DVB se obtienen mejores resultados en la formación de los glóbulos esferoidales de plástico.

Tratando estos glóbulos con ácido, se introduce un grupo ácido sulfónico ( $\text{SO}_3^-$ )H<sup>+</sup> en cada núcleo de estireno. Este grupo da a la resina sus propiedades de intercambio catiónico ya que el átomo de hidrógeno es ionizable.

Cuando la resina es embebida en agua conteniendo por ejemplo una sal de sodio, puede ocurrir la siguiente reacción:



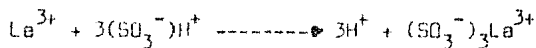
Este fenómeno de intercambio es completamente reversible, esto es, si una solución de ácido clorhídrico se hace pasar sobre un intercambiador de sodio, la reacción procede hacia la izquierda.

Los cationes son atraídos a la resina por las cargas negativas del grupo sulfonato. Estos grupos están completamente dentro de la resina y no solo en la superficie de los glóbulos de ésta, ya que la capacidad equivalente de una cantidad dada de resina no depende sobre su estado de subdivisión.

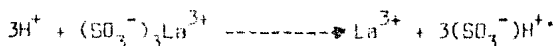
La red de la resina también se empapa como una esponja; por esto parece que el catión reside dentro de la estructura de la resina en solución acuosa en número apropiado de grupos sulfonatos.

En el caso de cationes polivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o las tierras raras  $\text{R}^{3+}$ , cada catión individual puede satisfacer en forma muy probable, a grupos sulfonatos para neutralizar su carga.

Decimos que el catión tiene mayor afinidad a la resina si tiene una gran carga positiva, esto es, la reacción



procede más fácilmente que la reacción reversible:



Si una solución de cloruros de tierras raras se hace pasar a través de una cama resinosa, los cationes de las tierras raras serán intercambiados con los iones que se encuentren anfi. Sin embargo, como las tierras raras tienen una carga de  $3+$  y como son químicamente similares, su afinidad por una resina es casi igual. Consecuentemente esta operación se puede ver afectada para la separación.

A pesar de esto, una separación puede efectuarse haciendo pasar una solución acuosa de un agente complejante como podría ser el ácido etilendiaminotriacético (HEDTA) sobre la cama resinosa.



La molécula está compuesta por muchos átomos de oxígeno y nitrógeno que le confieren la habilidad de formar complejos con cationes metálicos en solución acuosa. Todos estos complejos son muy firmes e estables pero tienen gran diferencia en su estabilidad relativa.

Como el número atómico es el número de protones dentro del núcleo, la carga positiva de éste se incrementa al crecer el número atómico.

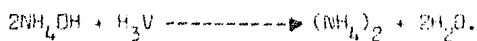
Una mayor carga positiva dentro del núcleo hará una fuerte presión sobre los electrones que rodean a éste, causando que el radio atómico decrezca.

Debido a esto, ocurre un decremento gradual del radio atómico del lantano hasta el lutecio.

Cuando las tierras raras son complejadas con HEDTA, la molécula orgánica tiene que rodear al ion de la tierra rara.

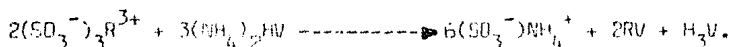
Dentro de ciertos rangos, un ion pequeño será más fácilmente englobado que uno de mayor tamaño, teniendo mayor estabilidad el complejo formado con el átomo pequeño; por esto, la fuerza del complejo tierra rara-HEDTA tiende a incrementarse con el número atómico.

Aumentando el pH (bajando la concentración de  $H^+$ ) de una solución acuosa de HEDTA hasta 7.4 con hidróxido de amonio, se produce una sal diamino HEDTA:



En esta reacción  $H_3V$  representa la forma ácida del HEDTA.

Cuando una solución de  $(NH_4)_2HV$  se pone en contacto con una partícula de resina que contenga una mezcla de tierras raras, tres iones de amonio serán cambiados de lugar por cada ion de tierra rara en la resina; el complejo tierra rara-HEDTA formado en solución acuosa es:



La gran estabilidad de estos complejos es la que fuerza a

la reacción hacia el lado derecho, a pesar de que la resina ahora prefiere iones de tierras raras en vez de iones amonio.

Actualmente un buen número de agentes acomplejantes pueden usarse para la separación de tierras raras en una columna de intercambio iónico. En la mayoría de los casos, son sales simples de ácidos policarboxílicos que contienen otros grupos funcionales como amino e hidroxilo, generalmente.

Se ha usado ácido cítrico, láctico, aminoacético, glicólico, dietilaminopentaacético, y otros parcialmente neutralizados con hidróxido de amonio.

Algunos de estos reactivos son mediocres y otros son muy buenos. Algunos requieren de condiciones muy especiales o controladas para que tengan éxito.

## E X P E R I M E N T A C I O N .

Las muestras utilizadas para el proceso fueron colectadas en las pegmatitas de la región de Llano Verde Etlá, Oaxaca.

El mineral fue una Allanita (Ortita) cuya fórmula es:  $X_2Y_3O(Si_2O_7)(OH)$ ; donde X = Ca, Ce, La, Na. y Y = Al, Fe, Be, Mg. y que fue descrita anteriormente.

■ Análisis Químico.- Los resultados del análisis del mineral por diferentes procesos fueron los siguientes:

Pérdida por Ignición -----	5.15%
SiO <sub>2</sub> -----	31.23%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	13.45%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	17.01%
TOTR (*) -----	14.38%
ThO <sub>2</sub> -----	2.35%
CaO -----	13.98%
MnO <sub>2</sub> -----	0.26%

(\*) Total de óxidos de tierras raras.

El análisis del total de óxidos de tierras raras es el siguiente:

$CeO_2$	-----	50.0%
$La_2O_3$	-----	18.89%
$Nd_2O_3$	-----	17.86%
$Pr_6O_{11}$	-----	5.35%
$Y_2O_3$	-----	7.90%

El óxido de torio así como el óxido de cerio fueron analizados por vía húmeda.

Los óxidos de lantano, neodimio e ytrio fueron analizados por colorimetría.

Los óxidos de praseodimio y neodimio se analizaron por absorción atómica.

Como puede observarse, los análisis anteriores se hicieron en forma cuantitativa, y a modo de comprobación los óxidos de cerio lantano y praseodimio se analizaron por activación neutrónica en forma semicuantitativa.

### Procedimiento.

☒ Trituración.- La muestra fue triturada en una trituradora de quijadas de los laboratorios de Fomento Industrial marca Denver, hasta un tamaño máximo de 6 mm.

☒ Molienda.- La muestra triturada se molió en un molino de bolas de los laboratorios, marca Denver, con bolas de hierro hasta pasar totalmente el tamiz de 60 mallas (USSSS).

☒ Ataque de la muestra.- La muestra fue atacada con ácido clorhídrico de gravedad específica 1.2. No requirió calentamiento ya que la reacción es exotérmica.

☒ Dilución.- Una vez atacada la muestra, se diluyó con agua destilada 1:4 de la relación ácido agua; se agregó un floculante (Separen), se agitó perfectamente y se dejó asentar para luego filtrarse.

Se dieron dos lavados con agua acidulada con ácido clorhídrico 1:20 de la relación ácido agua. La filtración se hizo en embudo Goochner aplicando el vacío.

El residuo está formado por sílice, y el filtrado contiene todos los elementos del mineral en forma de cloruros. No hay cloruros extraños al mineral debido a que los cristales de Allanita son perfectamente separables de la ganga.

Precipitación del total de tierras raras.- A la solución conteniendo los cloruros de tierras raras, torio, ytrio, fierro, aluminio, calcio, magnesio, etc., se le añadió en frío una solución de ácido oxálico en suficiente cantidad para precipitar todas las tierras raras y elementos asociados con ellas, en forma de oxalatos; la precipitación se hace a una concentración de ácido clorhídrico no mayor del 5%.

En este medio sólo precipitarán tierras raras, torio e ytrio, ya que el contenido de ácido clorhídrico impide la precipitación de oxalatos alcalinotérreos.

Debe cuidarse que el exceso de ácido no sea tan alto como para disolver oxalatos de tierras raras, y que no sea tan bajo como para permitir la precipitación de oxalatos alcalinotérreos.

☒ Filtración.- En embudo Goochner y quitasato se filtraron los oxalatos de tierras raras, ytrio y torio lavando con ácido clorhídrico al 5%; en el precipitado se obtuvieron oxalatos insolubles de tierras raras, ytrio y torio, y en el filtrado el resto de los elementos.

☒ Calcincación.- Se calcinaron los oxalatos de tierras raras a  $700^{\circ}\text{C}$  hasta la descomposición total de éstos, quedando los elementos en forma de óxidos:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

☒ Disolución de óxidos.- Los óxidos se disolvieron en ácido clorhídrico, de gravedad específica 1.2, quedando éstos en forma de cloruros. El ácido fue el mínimo posible.

☒ Separación del torio.- A una baja acidez se precipita el torio con tiosulfato de sodio en forma de  $\text{Th}(\text{OH})_4$  y se separa por filtración. Este torio contiene tierras raras que coprecipitan parcialmente.

La solución contiene las tierras raras e ytrio de la cual se precipitan nuevamente con ácido oxálico, se calcinan igual que



los anteriores, quedando en forma de óxidos de tierras raras sin to  
rio.

El torio precipitado esta listo para su ulterior purifica-  
ción y las tierras raras que lo acompañan se pueden descartar.

Los óxidos de tierras raras sin torio se disuelven en ácido  
níttrico, de gravedad específica 1.4, para transformarlos a nitratos.

3. Cristalización Fraccionada.- A los nitratos se les añade  
la cantidad necesaria de nitrato de amonio para formar las sales do  
bles de nitrato de cerio y amonio. Se evapora la solución hasta  
que empiecen a separarse los cristales rojos de nitrato de cerio  
amoniacal, difícilmente solubles en ácido nítrico.

De esta manera se separa casi todo el cerio ya que, aproxi-  
madamente, se tiene un 5% de cerio residual en solución, el cual ya  
no se puede separar por medio de cristalizaciones.

Para separar este cerio residual se neutraliza la solución con hidróxido de sodio y después, en frío, se agrega permanganato de potasio hasta que la solución adquiera un color rojo permanente, precipitando el cerio por la base añadida.

De la solución de permanganato se precipita el lantano, neodimio, praseodimio e ytrio, agregando ácido oxálico; estos oxalatos se llevan a óxidos por medio de una calcinación; se disuelven los óxidos con ácido nítrico y se agrega nitrato de amonio para separar el lantano.

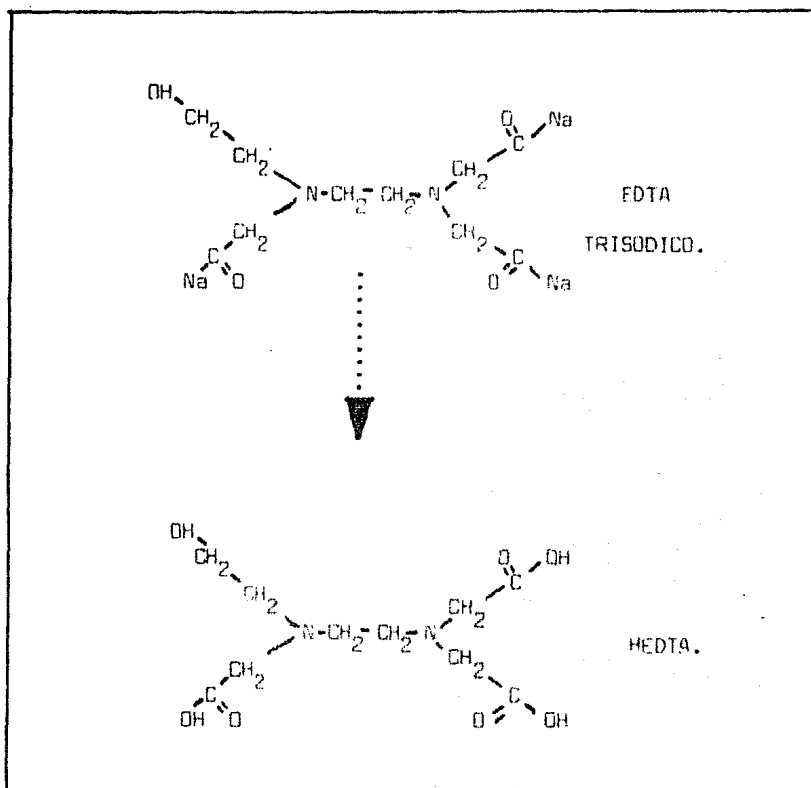
La forma de separar el lantano es por medio de cristalizaciones fraccionadas, formandose el nitrato doble de lantano y amonio.

Separando el lantano por medio de este proceso, llega el momento en el que éste ya no opera comercialmente, por lo que para separarlo se introduce la mezcla de neodimio, praseodimio e ytrio, todavía con algunos restos de lantano, a la columna de intercambio iónico.

⊗ Intercambio Ionico.- La forma de introducir la mezcla de neodimio, praseodimio, ytrio y restos de lantano a la columna de intercambio, es en forma de cloruros. Para esto se disuelven los óxidos con ácido clorhídrico.

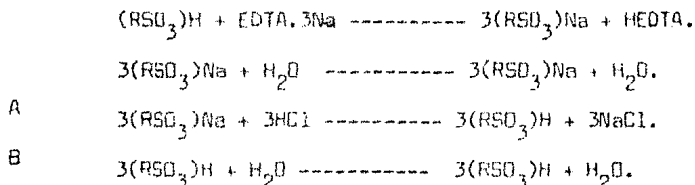
La literatura recomienda como eluente al ácido etilendiamintriacético (HEDTA), pero como en nuestro país casi no se trabaja con este ácido, y había que importarlo, el eluente usado fue el EDTA trisódico.

Una vez que la columna esta limpia, se le hace pasar la corriente del EDTA trisódico el cual está disuelto en agua; se toma un tiempo aproximado de veinte minutos para que se efectúe el intercambio de los iones sodio del ácido, los cuales se quedan en la resina, por iones hidrógeno que adquiere la molécula, esto es:



Para verificar que se ha quitado todo el sodio al EDTA trisodico, se hace un ensayo a la flama del ácido eluido. Si la flama es de color amarillo, esto indica que hay sodio, si no, quiere decir que el intercambio fue completo.

Una vez que se le quitó todo el sodio al ácido, este está disponible para ser usado en el intercambio ionico con las tierras raras. Los pasos que se efectúan en la columna cuando se trata el EDTA trisodico son los siguientes:



En el paso A se le quitan los iones sodio al ácido. El paso B consiste en el lavado de la columna para dejarla lista cuando se use en el intercambio de las tierras raras.

Para efectuar el intercambio ionico con las tierras raras, se necesita conocer la cantidad de éstas que se pueden usar en la columna.

La capacidad de intercambio de la resina es de 2 Meq./ml. de resina; como la columna tiene 80 ml. de resina, tenemos una capacidad de 160 Meq.

Los miliequivalentes que tenemos en la mezcla de tierras raras son:

$$Nd = \frac{144.24}{3000} = 0.04808$$

$$Pr = \frac{140.907}{3000} = 0.0469$$

$$La = \frac{138.91}{3000} = 0.0463$$

$$Y = \frac{88.905}{3000} = 0.0296$$

Podemos tomar solamente al neodimio, que es el más alto, para calcular los miliequivalentes totales ya que con esto garantizamos la no saturación de la columna.

Como tenemos 160 Meq. disponibles en la resina, los gramos que se necesitan son:

$$0.04808 \times 160 = 7.69 \text{ g. de mezcla de óxidos de tierras raras.}$$

Una vez pesados los 7.69 g. de óxidos de tierras raras los disolvemos en ácido clorhídrico para introducirlos en la columna de intercambio iónico.

La velocidad con que se introdujeron los cloruros a la columna fue de 1 gota / 5 seg. Cuando todos los cloruros estaban dentro de la columna, se pasa una corriente de agua y posteriormente el HEDTA como eluente.

El pH del HEDTA debe ser de 7.4 para evitar que precipite dentro de la columna.

Una vez que el HEDTA empezaba a escurrir fuera de la columna, se tomaron muestras de 10 ml. cada una, para analizar el contenido de tierras raras.

Este análisis consiste en agregar a cada muestra ácido oxálico para precipitar las tierras raras ahí contenidas, llevar los oxalatos a óxidos y posteriormente hacer un análisis colorimétrico.

Después de eluir aproximadamente 1.5 l. de HEDTA, no hubo elución de tierras raras por lo que se procedió a vaciar la columna por medio de una corriente de ácido clorhídrico, para poder probar otro eluyente.

El otro eluyente fue el EDTA trisódico, es decir, se usó EDTA.3Na sin quitarle los iones sodio.

Nuevamente se ajustó su pH a 7.4 agregando hidróxido de amonio para evitar la precipitación de éste en la columna.

Se tomaron muestras de 10 ml. cada una, y se les agregó ácido oxálico para precipitar las tierras raras; después de que escurrieron 250 ml. de ácido hubo precipitación en las muestras.



Una vez obtenidos todos los precipitados, y probando que ya no quedaban más tierras raras en la columna, se llevaron a calcinación cada una de las muestras para oxidarlas.

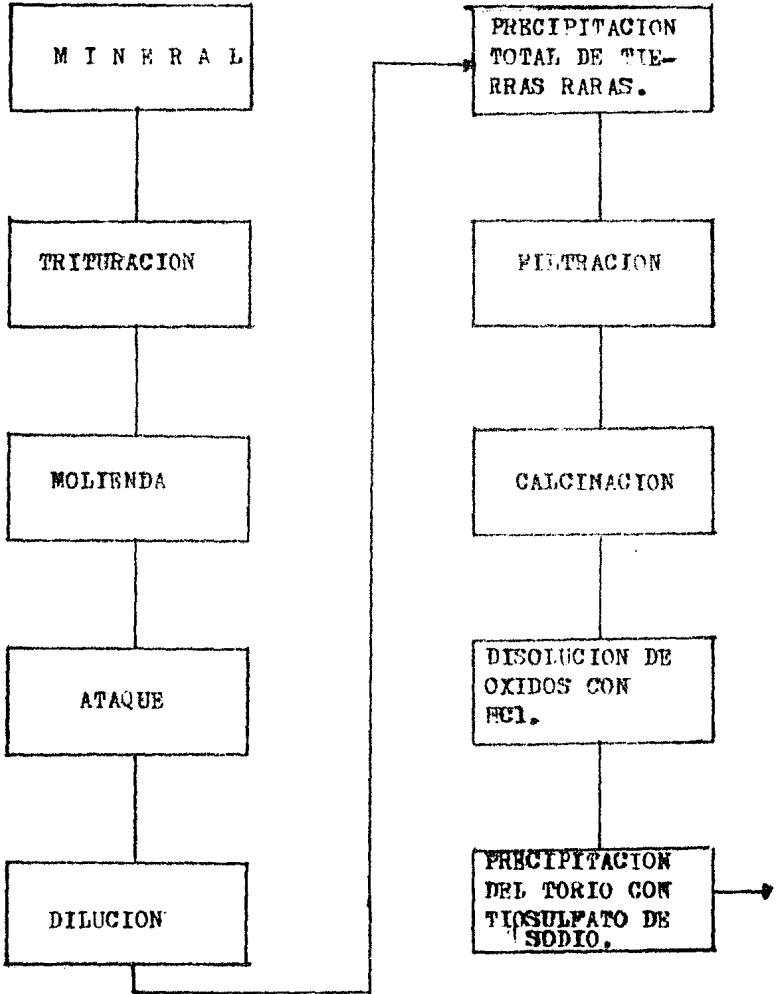
El objetivo de tomar muestras de 10 ml. es para observar como va evolucionando la elución según la selectividad de intercambio.

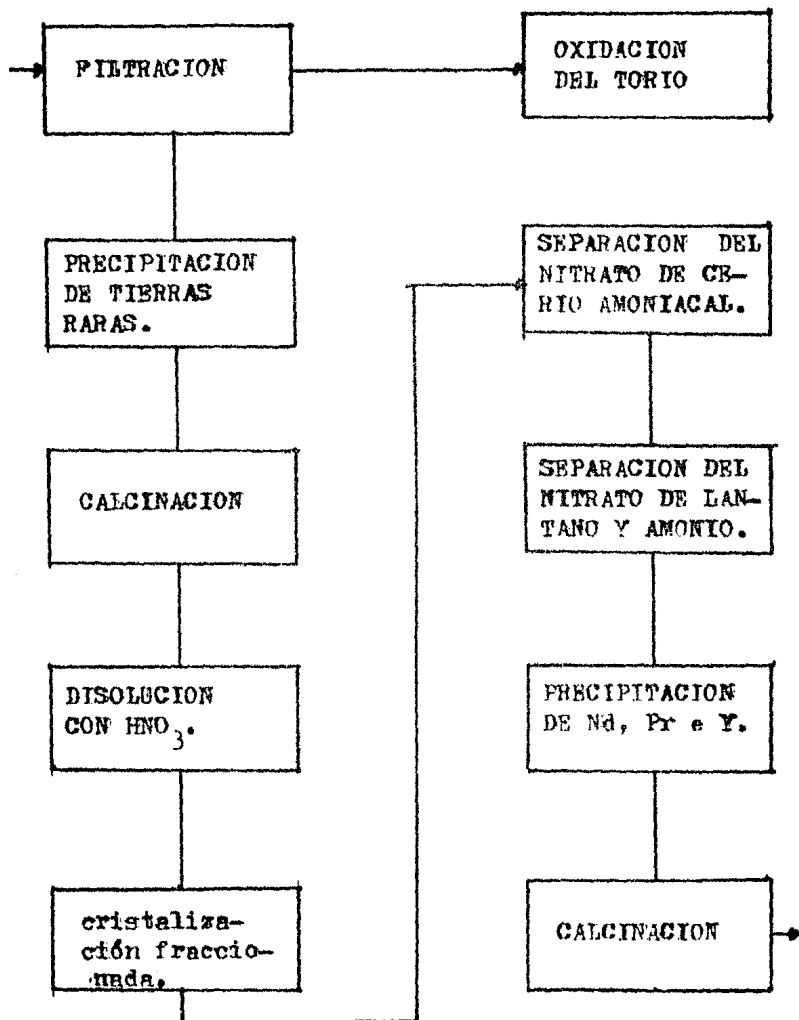
Las primeras muestras de óxidos tenían un color café claro que, paulatinamente, fueron oscureciéndose hasta llegar a un color negruzco.

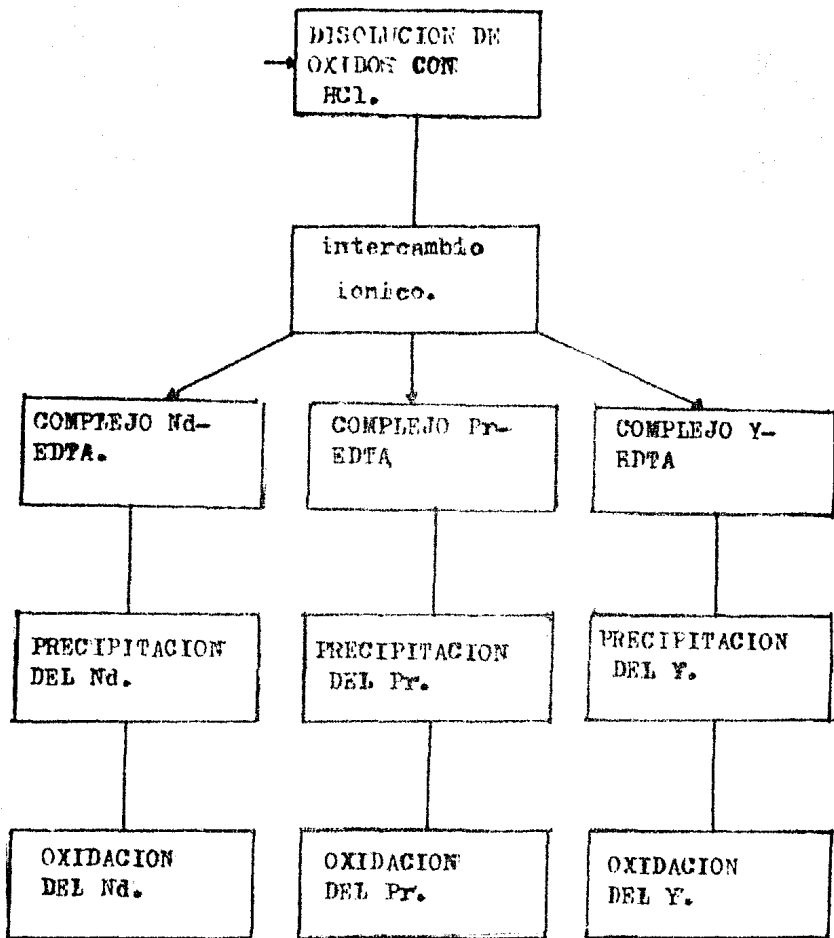
Cuando todos los oxalatos estaban en forma de óxidos, el paso siguiente consistió de un análisis colorimétrico para comprobar si hubo una separación selectiva.

El colorímetro usado fue un Spectronic 20 B & L. Para la realización de este análisis, los óxidos se disolvieron en ácido perclórico y se diluyeron a 50 ml. La razón de esta dilución es porque las curvas patrón para las lecturas se hicieron a 50 ml. de dilución.

DIAGRAMA DE FLUJO.







## R E S U L T A D O S .

Los resultados obtenidos en la experimentación son los siguientes:

$\text{ThO}_2$  ----- 0.230 Kg. equivalente al 2.3%

$\text{CeO}_2$  ----- 0.714 Kg. equivalentes al 49.65%

$\text{La}_2\text{O}_3$  ----- 0.271 Kg. equivalentes al 18.84%

Mezcla de óxidos

de Nd, Pr e Y ----- 0.445 Kg. que presentan el siguiente análisis:

lisis:

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  ----- 57.47%

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ----- 17.04%

$\text{Y}_2\text{O}_3$  ----- 25.49%

A continuación se muestran unas tablas con los valores de absorbancia, junto con los miligramos de cada elemento en las muestras obtenidas.

muestra	absorbancia	mg. de Nd.	absorbancia	mg. de Pr.
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0

muestra	absorbancia	mg. de Nd.	absorbancia	mg. de Pr.
5	0	0	0	0
6	0.003	6	0	0
7	0.0	0	0	0
8	0.007	14	0	0
9	0.01	21	0.001	2
10	0.01	21	0.001	2
11	0.01	21	0.001	2
12	0.016	33	0.001	2
13	0.014	30	0.004	9
14	0.014	30	0.002	5
15	0.014	30	0.002	5
16	0.014	30	0.002	5
17	0.014	30	0.006	14
18	0.014	30	0.01	23
19	0.020	42	0.01	23
20	0.020	42	0.01	23
21	0.016	33	0.017	39
22	0.016	33	0.014	32
23	0.016	33	0.014	32
24	0.020	42	0.014	32

muestra	absorbancia	mg. de Nd.	absorbancia	mg. de Pr.
25	0.021	44	0.014	32
26	0.021	44	0.014	32
27	0.021	44	0.019	44
28	0.021	44	0.019	44
29	0.021	44	0.019	44
30	0.027	56	0.019	44
31	0.027	56	0.019	44
32	0.027	56	0.019	44
33	0.027	56	0.019	44
34	0.027	56	0.017	39
35	0.027	56	0.017	39
36	0.026	54	0.017	39
37	0.018	32	0.010	23
38	0.018	32	0.010	23
39	0.011	23	0.005	11
40	0.011	23	0.005	11
41	0.011	23	0.004	9
42	0.006	12	0.004	9

muestra	absorbancia	mg. de Nd	absorbancia	mg. de Pr
43	0.006	12	0.004	9
44	0.006	12	0.003	7
45	0.006	12	0.003	7
46	0.006	12	0.004	9
47	0.006	12	0.004	9
48	0.005	10	0.003	7
49	0.005	10	0.003	7
50	0.004	8	0.003	7
51	0.004	8	0.003	7
52	0.004	8	0.003	7
53	0.003	6	0.003	7
54	0.003	6	0.001	2
55	0.005	10	0.001	2
56	0.005	10	0.001	2
57	0.005	10	0.003	7
58	0.005	10	0.003	7
59	0.004	8	0.003	7
60	0.004	8	0.003	7
61	0.003	6	0.003	7
62	0.003	6	0.003	7
63	0.003	6	0.003	7



muestra	absorbancia	mg. de Nd	absorbancia	mg. de Pr.
64	0.004	8	0.003	7
65	0.004	8	0.001	2
66	0.003	6	0.001	2
67	0.003	6	0.001	2
68	0.003	6	0.001	2
69	0.003	6	0.001	2
70	0.003	6	0.001	2
71	0.004	8	0.00	0
72	0.004	8	0.00	0
73	0.004	8	0.00	0
74	0.00	0	0.00	0
75	0.00	0	0.00	0
76	0.00	0	0.00	0
77	0.00	0	0.00	0
78	0.00	0	0.00	0
79	0.00	0	0.00	0
80	0.001	2	0.00	0
81	0.001	2	0.001	2
82	0.001	2	0.00	0

muestra	absorbacia	mg. de Nd.	absorbancia	mg. de Pr.
83	0.001	2	0.00	0
84	0.000	0	0.00	0
85	0.001	2	0.00	0
86	0.001	2	0.00	0
87	0.000	0	0.00	0
88	0.000	0	0.000	0
89	0.000	0	0.000	0
90	0.000	0	0.000	0
91	0.000	0	0.000	0

El total de miligramos de Nd. es = 1548

El total de miligramos de Pr. es = 984

$$\text{El factor para el Nd}_2\text{O}_3 \text{ es } = \frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{2\text{Nd}} = \frac{336.48}{288.48} = 1.1664$$

$$\text{El factor para el Pr}_6\text{O}_{11} \text{ es } = \frac{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}{6 \text{ Pr}} = \frac{1021.442}{845.442} = 1.2082.$$

Los gramos totales obtenidos de  $Nd_2O_3$  fueron:

$$\frac{1548 \times 1.1664}{1000} = 1.805$$

Los gramos totales obtenidos de  $Pr_6O_{11}$  fueron:

$$\frac{934 \times 1.2085}{1000} = 1.189$$

A continuación se da una tabla resumiendo los resultados.

Peso muestra = 7.69 gramos

Compuesto	Análisis(%)	Contenido(G.)	Recup.(G.)	Recup.(%)
$Nd_2O_3$	57.47	1.41	1.805	40.93
$Pr_6O_{11}$	17.04	1.31	1.189	90.76
$Y_2O_3$	25.49	1.96	nd	nd.

nd = no determinado.

## ANÁLISIS ECONÓMICO .

a. Presentación del producto.- Los elementos que pertenecen al grupo de las tierras raras comprenden en rigor, los 14 elementos de la serie de los lantánidos; del cerio al lutecio.

Generalmente se encuentran en la naturaleza en forma conjunta y asociados a otros elementos. Además, presentan propiedades químicas y físicas muy semejantes dependiendo de la serie a la que pertenezcan, siendo por lo tanto, difícil su identificación y separación por métodos convencionales.

Los elementos de las tierras raras y sus compuestos son en general poco conocidos, por lo que su tecnología se encuentra aún en pleno desarrollo en cuanto al descubrimiento de nuevas aplicaciones.

En consecuencia, los elementos y compuestos en estudio, son poco conocidos en el mercado nacional, encontrándose frecuentemente en productos encubiertos por marcas de patente.

El torio puede presentarse en una de sus formas como un elemento radiactivo, relacionandose con el uranio; por lo que algunos países guardan confidencialidad sobre los datos referentes a las tierras raras por su asociación con los materiales radiactivos.

La Monacita y la Bastnacita, son las dos fuentes minerales principales para la obtención de tierras raras. Sin embargo, en México solo se dispone por ahora de Allanita u Ortita.

Los minerales de las tierras raras ocurren en mayor frecuencia en rocas graníticas, seguidos por las básicas sedimentarias (laminares u superficiales) y finalmente en las calizas, donde casi no existen.

Las tierras raras se comercializan en forma de minerales, concentrados, óxidos, sales, metales y aleaciones bajo una variedad de marcas y especificaciones de pureza.

Esta designación de pureza se refiere, en general, al contenido de un metal o al equivalente en óxido de un determinado elemento en el compuesto.

Los análisis de minerales, concentrados, metales y compuestos de tierras raras, generalmente se reportan en su equivalente a óxidos de tierras raras.

El cerio, el más abundante de la serie de los lantánidos, se separa con facilidad de los demás elementos existentes en el mineral, utilizando el término "didimio" para denominar la mezcla compuesta por metales o compuestos de tierras raras, resultantes de haber extraído el cerio y el lantano.

Un análisis de óxido de didimio típico, derivado de la Mona cita, muestra la siguiente composición en contenido de óxido:

Lantano -----	42.8%
Neodimio -----	30.6%
Praseodimio -----	8.9%
Samarco -----	5.2%
Gadolinio -----	3.3%
Ytrio y	
otros -----	3.2%

Composición semejante a la que se obtiene de la Allanita, excepto el samario y gadolinio, que casi no existen.

El didimio contiene por lo regular cantidades significativas de neodimio y praseodimio; de manera que por su extensión, se conocen como "metal de didimio" a aquellas aleaciones formadas principalmente de neodimio y praseodimio.

El término "Misch Metal" (metal mezclado), se aplica a las combinaciones metálicas de tierras raras, que contienen cerca del 50% de cerio. Sin embargo, cuando todo el cerio has sido removido de estas combinaciones metálicas se conocen como Misch Metal "libre de cerio".

Por otra parte el ferro-cerio, está compuesto de una aleación de Misch Metal y hierro.

Usos de las tierras raras.- Auer von Welsbach descubrió en 1891 que una mezcla de 99% de óxido de torio y 1% de óxido de cerio proporcionaban un cuerpo incandescente de luminosidad extraordinaria, e inventó los manguitos de incandescencia para lamparas de petróleo.

En la década de 1920 se consumían 300 mil kilogramos anuales de nitrato de torio para fabricar los manquitos de las lámparas, por lo que había necesidad de obtener dos mil toneladas de óxidos de tierras raras, compuesta de 600 toneladas de óxido de cerio i 1200 toneladas de una mezcla de óxidos de lantano, neodimio, praseodimio, gadolinio, algo de samario y tierras orbínicas.

Tras de recuperar el torio, casi todo el material restante era abandonado, pues no conocían usos para él. El óxido de cerio se regalaba a los compradores de nitrato de torio, y todavía en 1931 había un exceso de concentrados de tierras raras a disposición de quienes lo solicitaran, sin costo alguno.

Ante tal situación, se emprendieron estudios tendientes a su aprovechamiento industrial ya que los concentrados excedentes eran obtenidos por necesidad, dada la natural composición de las arenas de Monacita de donde se extraía el torio para la industria del alumbrado.

En la actualidad hay bastantes usos de tales elementos y sus acompañantes, encontrándose más, a medida que avanzan las investigaciones.



④ Usos no metálicos.- Se usan en refractarios, cerámica, vidrios, etc.

El  $\text{CeO}_2$  por su alto punto de fusión (aprox.  $2600^\circ\text{C}$ ), se ha usado como refractario en cubiertas metálicas resistentes a altas temperaturas. Se ha usado como opacificante en barnices vítreos para cerámica blanca, siendo un 2% tan eficiente como el 5% del tradicional  $\text{SnO}_2$ .

También se usa en vidrios al alto plomo para ventanas acorazadas contra radiaciones, así como para el vidrio de binoculares de televisores a colores. Es un fuerte decolorante del vidrio. Con el titanio, da un color amarillo al vidrio debido a la formación de un titanato de cerio.

El primer uso industrial de un elemento puro de las tierras raras fue el del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que se utilizó para producir un vidrio de alta refringencia y baja dispersión, para usos militares.

El  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  enriquecido al 65% se usa para contrarrestar el color producido en los vidrios por el  $\text{FeO}$ .

Un  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  más puro se emplea como colorante del vidrio dando el único color púrpura brillante conocido.

La mezcla de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  efectúa una fuerte absorción en la región de la línea D del sodio, y es útil en la composición de cristales para soldadores y sopladoras de vidrio. Para estos usos, basta una fracción relativamente cruda de la mezcla de óxidos obtenida en la purificación del lantano.

El praseodimio produce colores cerámicos amarillos con base de  $\text{ZrO}_2$ , pues aunque el  $\text{Pr(III)}$  es verde y el  $\text{Pr(IV)}$  es café, la mezcla de óxidos de los mismos da un color amarillo claro.

Usos electrónicos y magnéticos.- Por desmagnetización adiabática del  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  se alcanzó en 1926, la temperatura de  $0.26^\circ\text{K}$  en experimentos de Giauque en Berkley. Posteriormente se han obtenido temperaturas más bajas usando el  $\text{DyCl}_2 \cdot 5(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{CeF}_3$ .

Con el ytrio se hacen granates artificiales con propiedades

ferrimagnéticas especiales. Los granates de ytrio sirven para seleccionar y/o sintetizar microondas.

Usos en catálisis.- El catalizador más universal es el  $\text{CeO}_2$ . Entre las reacciones orgánicas citables, están las de hidrogenación de cetonas o alcoholes secundario, hidrogenación de olefinas, deshidrogenación-oxidación de alcoholes, aldehídos y ácidos, así como la deshidrogenación de butanos.

El  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  son catalizadores activos para la deshidrogenación de alcoholes.

El  $\text{CePO}_4$  actúa en el cracking del petróleo como catalizador a temperaturas entre 350 y 600°C.

Algunos compuestos se utilizan como oxidantes y sustancias de contacto en la fabricación de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Todos estos usos tienen limitaciones, en parte, por la desconfianza de los industriales a un suministro inadecuado de las tierras raras.

≡ Usos varios.- El  $\text{CeO}_2$  tiene un extenso uso como abrasivo y ha sustituido al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como pulidor en cristales de precisión, no obstante su mayor precio, ya que tiene una mayor velocidad de pulido y su uso es más limpio.

Se creyó en un principio que el  $\text{CeO}_2$  puro era un agente abrasivo, pero se ha comprobado que la mezcla del total de óxidos de tierras raras da casi el mismo resultado con la condición que el  $\text{CeO}_2$  este presente al menos en un 40% para poder desarrollar la estructura cristalina y estabilidad necesarias.

Los fluoruros y óxidos de tierras raras se utilizan en los corazones de electrodos de carbono para arco, pues dan gran abundancia de líneas espectrales del mismo, además de una intensa luminosidad y buen balance de color.

El  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  se emplea en la manufactura de anilina negra, y en fotografía, para remover plata en negativos sobreexpuestos. El lantano es el único metal de tierras raras que pierde toda su resistencia al flujo eléctrico, a  $6^\circ\text{C}$  es un conductor perfecto de electricidad, o sea, superconductor.

Usos metálicos.- El cerio se usa como agente reductor en metalurgia del circonio y titanio, dada su afinidad por el oxígeno.

El cerio, como elemento de aleación en la industria del magnesio, da lugar a ligas con mayores resistencias a esfuerzos a todas las temperaturas que las logradas con otros elementos de aleación. Una combinación de cerio y magnesio se utiliza en la producción de hierro nodular, en el cool, el grafito se presenta como esferulitas en vez de hojas, lo que hace al hierro más resistente al choque térmico, y se puede maquinar con mayor facilidad. Este hierro se aprovecha en la fabricación de grandes flechas de generadores con peso hasta de 6 toneladas.

En la URSS, los metales de tierras raras se están utilizando como reductores, desulfurantes y endurecedores para aceros y aleaciones.

El cerio mejora las propiedades de las aleaciones hierro-aluminio. Los elementos de las tierras raras mejoran las conductividades eléctrica y térmica.

En aleaciones de titanio se usan para mejorar la solubilidad del titanio.

Al sistema Fe-Cr, las tierras raras mejoran sus propiedades haciendolo más trabajable, resistente a la recristalización a elevadas temperaturas y especialmente, resistente a la oxidación.

El "Misch Metal" está siendo usado en aleaciones para elementos calefactores como alambres de Ni-Cr y Ni-Fe-Cr.

Estas aleaciones tienen una durabilidad triple de la vida útil de estos alambres, usandolos a altas temperaturas, por la adición de las tierras raras.

Usos nucleares.- El gadolinio, samario, europio y disprosio, tienen varias propiedades importantes en el campo de la energía atómica ya que son capaces de absorber neutrónes, y se utilizan para controlar la escisión de un reactor. Las varillas de estos metales se insertan en el corazón del reactor antes de ser cargado con el combustible.

Una vez que se introdujo el combustible, se remueven una o algunas de las varillas de metal de tierras raras comenzando la escisión. Mientras más varillas se remuevan, mayor será la escisión.

De los metales mencionados, el gadolinio es el que tiene mayor capacidad para detener neutrónes, siguiendo por orden decreciente el samario, europio y disprosio.

De acuerdo con las áreas de aplicación de las tierras raras el área de mercado puede dividirse en los siguientes grandes grupos:

Industria de vidrio.

Industria de la cerámica.

Industria metalúrgica.

Industria química.

Industria eléctrica.

Industria electrónica.

Industria atómica nuclear.

Industria militar.

En nuestro país, estas industrias están localizadas en Monterrey, Guadaluajara y Distrito Federal, principalmente.

☐ Importaciones.- Las importaciones registradas de tierras raras y sus compuestos, están bajo la partida 26.52 "Compuestos inorgánicos u orgánicos de torio, uranio empobrecido en uranio 235 y de metales de las tierras raras, de ytrio y de escandio, incluso mezclados entre sí".

El siguiente cuadro muestra las importaciones durante los últimos 14 años.

Año	Volumen(Ton.)	Valor (Millones de pesos)
1970	34.3	1810.4
1971	20.9	1485.9
1972	52.7	2418.2
1973	51.9	1534.9
1974	81.5	5242.4
1975	36.7	2297.0
1976	50.0	4366.0
1977	53.48	8496.49
1978	N.D.	9023.73
1979	77.4	5525.74



Año	Volúmen (TON.)	Valor (Millones de pesos).
1980	85.22	6567.48
1981	93.82	7941.24
1982	103.29	9788.66
1983	113.72	12324.42
1984	N.D.	N.D.

N.D. = No Determinado.

Origen de las importaciones.- Los principales países de los cuales México recibe las tierras raras son los que a continuación se mencionan:

Estados Unidos.  
República Federal Alemana.  
Francia.  
Reino Unido.  
Bélgica - Luxemburgo.  
India.  
Suiza.

☒ Consumo nacional aparente.- Como en México no se tienen registrados ni producción nacional ni exportaciones de tierras raras, el consumo nacional aparente es igual a las importaciones en el cuadro anterior.

## CONCLUSIONES .

Como podemos observar de los resultados de los análisis para el torio, cerio y lantano, están muy cercanos a los resultados del análisis que se tenía del mineral, por lo que considero que la metodología utilizada fue adecuada.

En el caso del neodimio y praseodimio los resultados no fueron satisfactorios y sí muy erráticos, que creemos se deba a que no se hizo una experimentación exhaustiva por diferentes causas, como son la falta de reactivos, falta de columnas adecuadas ya que se tuvieron que improvisar, deficiencia en resultados analíticos por dificultades tanto técnicas como administrativas en los distintos sitios a los que se recurrió en busca de apoyo.

En descarga de estas deficiencias hay que aclarar que aún a nivel mundial, todavía hay gran dificultad para hacer los análisis cuantitativos de las tierras raras, por lo que hay que usar distintos técnicas y combinaciones de ellas.

También se insiste en que aún a nivel mundial, hay que utilizar para la separación de los elementos de las tierras raras combinaciones de los distintos procedimientos tanto clásicos como

modernos y que aún se encuentran en etapa de investigación, ya sea para fines comerciales como para fines científicos.

En el aspecto económico se puede concluir que debido a los múltiples usos de las tierras raras su demanda aumentará, y por lo tanto, sería muy conveniente perfeccionar un proceso industrial para obtener los elementos en forma pura y a un costo relativamente bajo.

## A N E X O I .

A continuación se describirán las técnicas utilizadas para el análisis del mineral.

☒ Análisis por vía húmeda.- En este proceso las reacciones se efectúan con sustancias en solución. Se sabe que se produce la reacción ya sea por la formación de un precipitado, por el desprendimiento de un gas o por un cambio de color. En este caso particular, la reacción fue por la formación de un precipitado.

☒ Colorimetría.- Cuando un haz de energía radiante monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia transparente parte de la energía es absorbida y el resto transmitida, es decir, la radiación emergente es de menor potencia que la radiación que entra.

Si la energía radiante incidente tiene longitud de onda de la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda; el color observado corresponderá a la energía transmitida.

El método usado en el análisis fue de comparación indirecta.

En este método, el color se mide como transmitancia o absorbancia en un aparato usando algún tipo de fototransformador.

El aparato que se usó fue un Spectronic 20 B & L; este colorímetro utiliza una red de difracción duplicada, con circuito eléctrico con un código de colores y tubos de ensaye especiales para las cubetas de absorción. Tiene lecturas directas de transmitancia y absorbancia.

Cada serie de patrones se mide en tandas, y las lecturas, o alguna función con ella relacionada, se representa en función de la concentración, obteniéndose así una curva de calibración.

El problema, preparado en la misma forma que los patrones, se mide también y la lectura del instrumento se convierte en concentración con auxilio de una curva de calibración.

⊗ Difracción y Fluorescencia de Rayos X.- El equipo usado en la difracción de Rayos X es esencialmente comparable al espectrómetro de rejilla.

Con los Rayos X no pueden usarse ni lentes ni espejos, de modo que el aparato es muy diferente en su apariencia a su análogo óptico. Un rayo colimado puede obtenerse en un tubo de Rayos X con un blanco extendido al pasar el rayo a través de un conjunto de tubos metálicos o, si solo se requiere la colimación en un plano, entonces debe pasar por los espacios entre un montón de láminas metálicas paralelas.

Tal tubo puede montarse verticalmente, con el ánodo hacia arriba, y los haces pueden ser tomados a través de cada una de las diferentes aberturas en direcciones horizontales distintas, permitiendo que se lleven a cabo dos, tres, o aún cuatro experimentos independientes al mismo tiempo.

El haz de Rayos X difractado puede detectarse fotográficamente o con algún otro detector.

En el método fotográfico, la muestra se prepara en forma de polvo fino y homogéneo, colocándose una capa delgada de éste en la trayectoria de los Rayos X.

Dicho polvo puede montarse en cualquier material de soporte no cristalino, por ejemplo, papel o goma como adhesivo.

La muestra en polvo contiene tantas partículas que están orientadas en todas direcciones posibles relativas al haz de Rayo X. Por lo tanto, habrá rayos difractados correspondientes a todas las series de planos en los cristales.

Una tira de película para Rayos X se sostiene circularmente alrededor de la muestra, ésta mostrará una serie de líneas simétricamente arregladas a ambos lados de la mancha central producida por el haz no desviado.

La difracción de un polvo por Rayos X es un método conveniente de identificación de cualquier compuesto que pueda obtenerse esencialmente puro en forma cristalina.



La emisión fluorescente de Rayos X proporciona al analista una de las herramientas más importantes para la identificación y medida de los elementos pesados en presencia de otros, y en cualquier matriz.

El método falla con elementos más ligeros que el sodio, y su utilidad es solamente marginal abajo del calcio.

La excitación de la muestra se alcanza por irradiación con un haz de Rayos X primarios de mayor energía que la radiación X característica que se desea para excitar en la muestra.

Debido a la necesidad de obtener una radiación primaria de alta energía, generalmente se emplea un tubo de tungsteno que sirve como blanco. No es necesario que la radiación sea monocromática.

Cada elemento pesado de la muestra se excita para que emita las mismas frecuencias que emitiría si fuera el blanco en un tubo separado de Rayos X.

Por el método de difracción de Rayos X pueden separarse y medirse las diferentes longitudes de onda. Un aparato de difracción que opera con una rejilla de cristal de espesor conocido, se denomina espectrómetro de Rayos X, y es estrictamente análogo a los espectrómetros de rejilla para la luz visible.

Con frecuencia se necesitan varios cristales analizadores para que cubren los diferentes rangos, los que deben estar provistos de montajes intercambiables precisos.

Las muestras en las que el componente principal es un elemento de peso atómico alto, absorberán un porcentaje mayor de la radiación de lo que absorberían si el elemento fuera ligero.

☒ Activación neutrónica.- El análisis por activación con neutrónes se basa en la formación de un isótopo radiactivo por medio de la captura de neutrónes por parte de los núcleos de la sustancia analizada.

La mayor parte de los elementos producen, al ser irradiados con neutrónes térmicos, una especie radiactiva con el mismo número atómico pero con una unidad de masa más que el progenitor.

Inmediatamente después de la captura del neutrón, se emite un rayo gamma cuya energía es igual a la energía de enlace del neutrón, más su energía cinética.

La identificación puede llevarse a cabo midiendo la vida media o la energía de las partículas beta, o analizando el espectro de rayos gamma usando métodos de centelleo o un detector de semiconductor y un analizador de canales múltiples.

El análisis por la activación de neutrones tiene varias ventajas como son:

- a) Es un método muy sensible que detecta impurezas del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  microgramos por gramo.
- b) Es muy específico, pues la radiactividad inducida es característica de la sustancia analizada.
- c) La interferencia de otros elementos es mínima durante el análisis.

La irradiación se lleva a cabo colocando la muestra por analizar bajo el efecto de un intenso flujo de neutrones térmicos

o rápidos, por un período de tiempo suficiente para producir una cantidad detectable del radioisótopo deseado.

En las determinaciones cuantitativas se emplea un método comparativo. La sustancia de comparación se pesa y se prepara por duplicado junto con muestras de tamaño apropiado, y ambas se irradian en la misma posición y con las mismas condiciones de flujo de electrones. Algunas veces es posible efectuar una determinación por medición directa, después de un período de desintegración adecuado para que desaparezcan los isótopos de vida corta que producen fotopicos de interferencia.

## B I B L I O G R A F I A .

1. Speding y Daane, The Rare Earths, John Wiley, Nueva York, 1961.
2. Fritz Ullman, Enciclopedia de química industrial, Sec. IV, Tomo VI, Gustavo Gili, Barcelona, 1932.
3. E.S. Dana, W.E. Ford, Tratado de mineralogía, CECSA, México, 1981.
4. Willard, Merrit, Dean, Métodos Instrumentales de Análisis, CECSA, México, 1984.
5. C.K. Jorgensen, Rare Earths, Springer-Verlag, Nueva York, 1975
6. S.P. Sicha, Rare Earths, Springer-Verlag, Nueva York, 1976,
7. R. Reisfeld, Rare Earths, Springer-Verlag, Nueva York, 1976.
8. J. Horkisch, Modern Methods For The Separation Of Rare Earths Metal Ions, Pergamon Press, Nueva York, 1969.
9. Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Willey, Nueva York.
10. M. Billy y F. Trombe, Preparation of Pure Cerium, Pergamon Press, 1965.
11. R.C. Vickery, The Chemistry of The Lanthanous, Academic Press, 1953.
12. H.G. Hall, Malleable Cast Iron, Foundry Trade J., 1974.

13. J.G. Peace, *A New Cast Iron: The Nodular Graphite Structure*, Soc. Chem. Ind. Chem. Eng. Group, Proc., 30, 1948.
14. M. Savitskii, *Rare Metals and Alloy Technology House*, Dom. Tekhniki Moscow, Moscú, 1959.
15. Ebi, G.W., *Rare Earths and Yttrium and Samarium Abundances in Rocks and Minerals Determinated by Ion Exchange, X-Ray Fluorescence Procedure*, Analytical Chemistry, 2177, noviembre 1972.
16. Ishizuka, Toshio, *Rare Earths Elements. Laser Emission Spectrometric of*, Chemical Engineering, Marzo, 1973.
17. Bloumenthal, R.W. *Studies of the defect Structure of Non-stoichiometric Cerium Dioxide*, Electrochemistry Soc. J. 123-129. Enero, 1971.
18. Levy, P.W. *Studies on Nonmetals During Irradiation; Growth and Decay of color Centers in Barium Aluminoborate Glasses Containing Cerium*, Am. Chem. Soc. J. 176-181, abril, 1974.
19. Miller, A.G. *Determinación de Tierras Raras en Plutónic por Análisis de Emisión de Rayos X*, Analytical Chemistry, 1720. octubre, 1974.
20. Wilfred W. Scott, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6a., ed. Van Nostrand, Nueva York, 1962.

21. Deco Trefoil, Denver Equipment Co., Denver, nov-dic. 1967.
22. E.W. Einrich, Identificación Microscópica de los mineralhs,  
Traduc. por C. Martínez García, URMO, Bilbao, 1970.
23. Kraus Hut Ramsdell, Mineralogy, Jhon Willey, Nueva York, 1970.
24. Hugo Zabre Ramírez y Ruth Virginia Andrade de Zabre,  
Química del Cerio, LANFI, México, 1981.