

24/17



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“PRODUCCION DE CERIO METALICO”
(MONOGRAFIA)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
FELIPE MONTOYA RIOS



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 esta 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

Introducción

Capítulo I

GENERALIDADES

- a) Historia
- b) Minerales de cerio
- c) Propiedades del cerio metálico
- d) Concentración de los minerales de tierras raras

Capítulo II

MATERIALES Y EQUIPO UTILIZADO EN LA OBTENCION DE CERIO METALICO

- a) Obtención del óxido de cerio puro a partir de su concentrado mineral
- b) Preparación de las sales de cerio utilizadas en los procesos de obtención de cerio metálico
- c) Materiales para la fusión del cerio metálico y sus sales
- d) Metales activos usados en la reducción de las sales de cerio
- e) Hornos y celdas

Capítulo III

METODOS DE OBTENCION DEL CERIO METALICO

- a) Metalotermia
- b) Electrólisis de sales fundidas
- c) Electrólisis de soluciones alcohólicas

- d) Purificación del metal por destilación
- e) Conclusiones

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

La metalurgia de los metales de las tierras raras ha sido objeto de numerosos trabajos, la mayor parte de los cuales han sido realizados en laboratorio. Por otro lado, las aplicaciones a las que se han destinado estos metales son muy específicas y se reducen a un pequeño número. El metal de más amplia aplicación es el mischmetal o "cerio comercial". La obtención de estos metales es en general una operación difícil, en especial cuando se desea obtener un metal de muy alta pureza. Para lograr lo anterior, es requisito indispensable el contar con los reactivos y materiales cuyas características sean las estrictamente necesarias para poder ser utilizados en los procesos de obtención de estos metales.

La obtención de un metal de pureza máxima es deseable, en virtud de que de esta manera es posible determinar con mayor exactitud las propiedades del metal y posteriormente, desarrollar su aplicabilidad en las diversas áreas industriales y de investigación.

El propósito del presente trabajo, es dar a conocer las técnicas desarrolladas para producir cerio metálico, mismas que con algunas modificaciones son utilizadas en la preparación de los demás metales de las tierras raras. Así pues, el desarrollo de este trabajo requirió la revisión y análisis de una serie de artículos publicados en diferentes épocas por diversos autores.

CAPITULO I

GENERALIDADES

a) HISTORIA

Hacia 1804, Klaproth, Hisinger y Berzelius, analizaban una muestra mineral procedente de las minas de Westmanland, Suecia. El propósito que perseguían era el de encontrar las llamadas tierras Ytrias a las que Gadolín había hecho referencia años atrás. Fue en el transcurso de estos trabajos en los que Berzelius y Colaboradores descubrieron un nuevo óxido metálico constituido por un elemento al que ellos decidieron denominar "cerium", nombre que se deriva de Ceres, un asteroide descubierto apenas un par de años atrás por el astrónomo italiano Jose Piazzi.

El mismo Berzelius y colaboradores fueron los primeros en intentar la obtención del metal; la tentativa inicial consistió en mezclar el óxido de cerio con carbono para lograr la reducción del óxido. No obstante los esfuerzos realizados por Berzelius, no fructificaron. Posteriormente Ganh hizo uso de un procedimiento similar al usado por Berzelius. Los resultados logrados por Ganh mostraban cierto avance, ya que el producto obtenido a través de sus trabajos era una masa carbonosa que adquiría un aspecto metálico al ser frotada contra un cuerpo duro.

Vauquelin por su parte experimentó una mezcla de tartrato de cerio, negro de humo y aceite, mezcla que calentó en un crisol de grafito, obteniendo de esta manera un glóbulo metálico que estaba constituida por cerio y hierro principalmente. Estos mismos resultados obtuvo Clarke en 1816. Clarke usó en sus trabajos una mezcla de

sflice y óxido de cerio, llevándola posteriormente a fusión.

El trabajo realizado por Mosander resulta ser el más trascendental de todos los realizados en su época, ya que las reacciones por él efectuadas son aún hoy en día, la base de la metalotermia del cerio. Fue también Mosander, quien mediante sus trabajos dedujo que el "óxido de cerio" estaba constituido además del cerio, por otro elemento metálico que recibió el nombre de Didimio. Este "elemento" didimio fue finalmente aislado por Mosander en 1842. De igual manera, hubo otros investigadores que hicieron del didimio objeto de estudios; fue así como Auer demostró que el didimio estaba a su vez constituido por Cerio, Praseodimio y Neodimio.

Finalmente, Hillebrand y Norton en su propósito por obtener el cerio metálico, idearon la electrólisis de sales fundidas para este metal.

Ya en el presente siglo, el antecedente que originó el desarrollo de las técnicas de preparación de los metales de las tierras raras fue el trabajo de Mosander, ya que fue él quien logró por vez primera la obtención del metal cerio en una forma relativamente pura, mediante su trabajo realizado en 1826. Este trabajo consistió en llevar a cabo la reducción del cloruro ceroso con potasio en una atmósfera de hidrógeno. De esta forma Mosander abrió una línea de ataque que permitió a muchos investigadores desarrollar trabajos similares al respecto. En realidad, muchos de los trabajos realizados en años recientes implicaron tan solo variaciones a las reacciones efectuadas por Mosander.

Entre las contribuciones más significativas logradas a través de estos trabajos, están las -

alcanzadas en el campo de la preparación de sales de tierras raras de alta pureza. De igual manera, se han logrado importantes avances en lo que se refiere al control de las condiciones bajo las cuales se operan los sistemas de obtención del metal, buscando así poder obtener un producto de pureza máxima.

El estudio del cerio metálico así como de los otros metales de las tierras raras, se ha desarrollado grandemente debido al considerable avance obtenido durante la Segunda Guerra Mundial.

El descubrimiento de la fisión del uranio y la aplicación de este descubrimiento al desarrollo de la energía atómica, involucró a las tierras raras, sobre todo a aquellos elementos que resultan más abundantes y fáciles de preparar, como ocurre con el cerio. Por otro lado:

1.- En el tiempo de su descubrimiento, se creyó que el nuevo e importante elemento sintético plutonio se comportaba en algunos aspectos como un elemento de la serie de los lantanidos, por eso era necesario obtener mayor información acerca de las tierras raras, con el fin de planear el estudio y la separación del plutonio de los otros elementos de la serie transuránica.

2.- Las tierras raras resultan ser productos prominentes de la fisión del uranio y el plutonio, y el estudio, la separación e identificación de los productos del proceso de fisión constituía un aspecto muy importante en la comprensión misma del proceso de fisión. Así pues, se creó la imperiosa necesidad de desarrollar las técnicas de intercambio iónico, mismas que se utilizan hoy en día para llevar a cabo la separación de los elementos de las tierras raras.

3.- El requerimiento de uranio de alta pureza para la operación de reactores, creó la necesidad de elaborar estudios que condujeran a idear un método de preparación de uranio en estado muy puro. Este mismo proceso con algunas modificaciones, sirvió posteriormente para lograr la preparación de plutonio metálico, y más tarde estos métodos fueron la base para la preparación de algunos metales de las tierras raras.

Resulta interesante notar que: Anticipándose a la necesidad de obtener plutonio metálico, los investigadores del Proyecto Plutonio utilizaron Lantano, Cerio y otros lantanidos en forma metálica como punto de partida para el estudio de los métodos de preparación del plutonio metálico. Así pues, estos procesos sufrieron pequeñas modificaciones, utilizándose con éxito en el programa metalúrgico del plutonio. Durante la primera aplicación de este proyecto, fue posible obtener un poco más de 450 kilogramos de cerio metálico. (8), (17), (22).

b) MINERALES DE CERIO

Aún cuando el cerio forma parte del grupo - denominado "Tierras Raras", su abundancia en la corteza terrestre no obedece a esa designación. Así pues, la abundancia de cerio en la corteza terrestre es de 46 ppm, siendo su abundancia mayor que la del litio (30 ppm), la del cobalto - (23 ppm), o la del plomo (15 ppm), y otros elementos más comúnmente usados en la química y -- áreas industriales. En la tabla I se muestran - las abundancias de los elementos en las rocas de la corteza terrestre.

El cerio se encuentra en la corteza terrestre formando una gran cantidad de minerales (100 aproximadamente); no obstante, la importancia de éstos se reduce a unos cuantos. Entre los minerales más importantes están: Monazita, Basnasita, Allanita y otros de menor importancia.

A continuación, se hace una breve descripción de los minerales señalados anteriormente, y se indican los lugares en donde se han localizado los más importantes yacimientos de estos minerales.

MONAZITA: (Ce,La,Di) PO₄; la monazita es un ortofosfato de tierras cálcicas y tierras ytrias, estas últimas en menor proporción, también presentan cantidades variables de torio y sílice. - Ocurre generalmente como un mineral secundario - en granitos, neises, aplitas y pegmatitas. Comúnmente se presenta en dos formas: Monazita masiva, y monazita arenisca, esta última es la que tiene uso comercial, ya que se le encuentra formando - grandes depósitos. Cristaliza en el sistema monoclinico, su fractura es de concolídea a irregular, su color es rojizo a amarillento, dureza de 5 a 5.5, y gravedad específica 4.9 a 5.3; posee un -

lustre resinoso. Se localizan yacimientos de este mineral en Francia, Noruega, Rusia, Suecia, Sud-Africa, Estados Malayos, la India, Estados Unidos y Brasil. Por lo que se refiere a México, existe la posibilidad de que se localicen minerales de este tipo en la península de Baja California, ya que el tipo de mineralización que se presenta en esta zona, se encuentra frecuentemente asociado a la presencia de monazita arenisca o minerales de tierras raras.

BASNASITA: $(Ce, La, Di) FCO_3$; el primer hallazgo de este mineral se efectuó en las minas de Bastnäs en Suecia. De ahí se deriva el nombre del mineral. Este es el mineral que junto con la monazita tiene un amplio uso industrial en la producción de metales de las tierras raras. Ocurre como un mineral accesorio de las pegmatitas, granitos y sienitas. Su sistema de cristalización es el hexagonal, y se presenta en forma de cristales tabulares o prismáticos, algunas veces de unos cuantos centímetros de largo; su color es blanquizo a bronce, y su dureza de 4.5. Existen yacimientos de este mineral en la Unión Soviética, Suecia, Madagascar y Estados Unidos principalmente.

ALLANITA: $(Ca, Ce^{3+})_2(Al, Mg, Fe^{2+, 3+})_3 Si_3O_{12} \cdot OH$; es sin lugar a dudas el mineral de tierras raras céricas más ampliamente difundido en la corteza terrestre después de la monazita; no obstante su alto contenido de tierras raras, aún no tiene uso industrial. La Allanita es un mineral típico de las rocas eruptivas ácidas, se encuentra formando grandes cristales en masas compactas de los filones pegmatíticos de granitos y sienitas, su contenido de fierro es muy grande y el de calcio variable. Este mineral cristaliza en el sistema monoclinico, su color es café amarillento a rojizo, y su dureza y gravedad especí

fica son 5.5-6.0 y 3.5-4.2 respectivamente. Los principales yacimientos de este mineral se localizan en Noruega, Suecia, Alemania, Rusia, Madagascar, Siberia, Manchuria, Corea, la India, Japón, Australia, Estados Unidos y Brasil.

En México este mineral se ha localizado en las pegmatitas de Oaxaca que se localizan en distintos municipios, entre éstos se encuentran: Telixtlahuca, Etlá, Nochixtlán, San Jerónimo Sosola, Llano Verde y otros. Figura 1.

En la siguiente tabla se muestra un análisis comparativo del contenido de tierras raras - como óxidos y otros elementos presentes en los minerales antes descritos. Tabla II. (5), (6), (7), (20), (21), (22).

TABLA I

Cantidad promedio de los elementos en rocas de -
la corteza terrestre en g/ton. o en ppm.

O	466,000	Y	40	Cs	1
Si	277,200	Li	30	Ho	1
Al	81,300	Nd	24	<u>Eu</u>	1
Fe	50,000	<u>Nb</u>	24	<u>Tl</u>	1
Ca	36,300	Co	23	<u>Tb</u>	0.9
Na	28,300	<u>La</u>	18	<u>Lu</u>	0.8
K	25,900	<u>Pb</u>	15	Hg	0.5
Mg	20,000	Ga	15	I	0.3
Ti	4,400	Th	10	Sb	0.2
H	1,400	<u>Sm</u>	7	Bi	0.2
P	1,800	<u>Gd</u>	6	<u>Tm</u>	0.2
Mn	1,000	<u>Pr</u>	6	<u>Cd</u>	0.2
F	700	<u>Sc</u>	5	Ag	0.1
S	520	Hf	5	In	0.1
Sr	450	<u>Dy</u>	5	Se	0.09
Ba	400	<u>Sn</u>	3	Ar	0.04
C	320	B	3	Pd	0.01
Cl	200	<u>Yb</u>	3	Pt	0.005
Cr	200	<u>Er</u>	3	Au	0.005
Zr	160	<u>Br</u>	3	He	0.003
Rb	120	Ge	2	Te	0.002
V	110	Be	2	Rh	0.001
Ni	80	As	2	Re	0.001
Zn	65	U	2	Ir	0.001
N	46	Ta	2	Os	0.001
<u>Ce</u>	46	W	1	Ru	0.001
<u>Cu</u>	45	Mo	1		

TABLA II

PORCENTAJES DE CONTENIDO DE OXIDOS EN MONAZITA,
BASNASITA Y ALLANITA

ELEMENTO	MONAZITA	BASNASITA	ALLANITA
La	17.0	29.0	1-10
Ce	29.9	28.6	10
Pr	3.9	2.0	--
Nd	11.0	5.0	0.1-1.0
Sm	1.3	0.7	--
Eu	0.001		--
Gd	0.5		0.1-1.0
Tb	0.2		--
(Otros óxidos del grupo del terbio)		0.4	
Oxidos del grupo del Ytrio	0.1		.01-0.1
Y	0.9		0.1-1.0
Th	3.5	0.5	0.1-1.0
Mg	0.1	0.2	0.1-1.0
Ca	0.3	1.4	1-10
Ba	---	2.5	.001-.01
Al			1-10
Fe	0.6	1.5	1-10
Ti	0.2	---	0.1-1.0
Zr	0.1	---	---
F	---	8.2	---
P	28.0	---	---
Si	1.0	1.6	10
S	---	0.6	---
Mn, Pb, B, Sr, Sc, Cu, Be.	---	18.0	0.1-1.0

LOCALIZACION DE YACIMIENTOS DE ALANITA

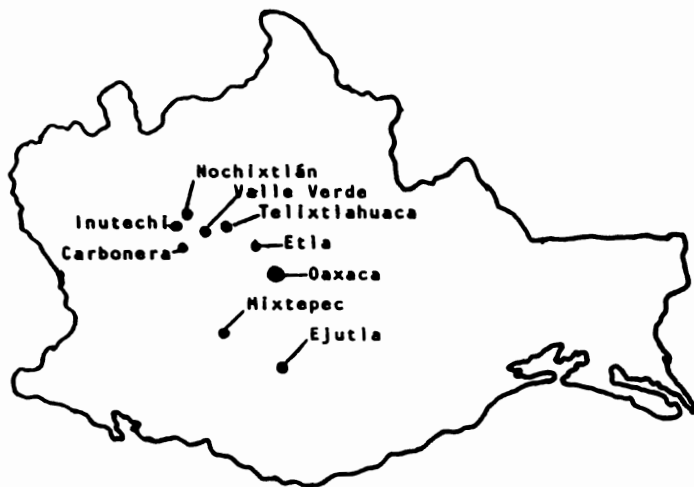


FIGURA 1

c) PROPIEDADES DEL CERIO METALICO

La preparación de los metales de las tierras raras raras siempre ha implicado un cierto grado de dificultad, debido a la carencia de datos físico-químicos que permitan un mejor entendimiento del comportamiento que observan estos metales bajo las diferentes condiciones de temperatura, presión, solvente, etc. Son muchos los autores que mediante sus trabajos han intentado con mayor o menor éxito determinar las propiedades de los metales de las tierras raras, no obstante muchos de esos datos resultan inciertos en mayor o menor grado.

Propiedades Físicas: El cerio recién preparado es un metal cuyo color y apariencia se semeja al acero; es un metal que posee gran maleabilidad cuando su pureza es muy alta, ya que puede laminarse y aún estirarse para formar hilos muy delgados. La dureza del cerio metálico es variable, dependiendo de la cantidad de impurezas que contiene el metal. La dureza del metal es mayor cuando se prepara por electrólisis, aunque en ocasiones se atribuye este aumento de dureza al método de vaciado del metal fundido. Algunos autores señalan que la dureza del metal también se ve afectada por la edad del mismo, y por el tiempo que permanece el metal a temperatura ambiente. El valor de la dureza reportado por Félix Trombador en 1931 es de 42.5 NDB (carga de 250 Kg y balín de 5.0 mm). Tanto el cerio como los demás metales de las tierras raras son paramagnéticos, de tal manera que su susceptibilidad magnética es del orden de 10^{-6} (unidades cgs/gramo); así pues para el cerio este valor es de 15×10^{-6} cgs/gramo. El cerio resulta ser un buen conductor pero de ninguna manera es un conductor excepcional. Su resistividad a temperatura ambiente es de 75 a

90 micro-ohm-cm.

El carácter conductor del cerio no se ve -- afectado por el descenso de temperatura (a una temperatura de 2°K la conductividad eléctrica del cerio es casi la misma que se observa a temperatura ambiente).

En la tabla III se resumen algunas propiedades físicas del cerio metálico.

Propiedades Químicas: A la fecha se conoce más de las propiedades químicas del cerio que de sus propiedades físicas. Este mejor conocimiento del comportamiento químico del cerio tiene -- por base su naturaleza tetravalente. Es este carácter tetravalente del cerio lo que facilita su separación de los demás elementos del grupo de los lantanidos, ya que el comportamiento que observan los compuestos y sales de cerio ante un reactivo dado difiere un tanto del comportamiento que observan los compuestos y sales análogos de los otros elementos de las tierras raras. Un ejemplo de lo anterior es la relativa insolubilidad del tetra-hidróxido de cerio en ácido nítrico diluido, mientras que en ácido nítrico concentrado el mismo hidróxido es muy soluble. Del mismo modo, los hidróxidos de las demás tierras raras son muy solubles en ácido nítrico a todas las concentraciones.

El cerio es un agente reductor muy activo, aunque moderadamente estable en aire seco. La reactividad del metal con la humedad del aire depende en mucho de la cantidad de impurezas contenidas en el metal. La velocidad de ataque debida al agua y la humedad es mayor o menor dependiendo de la temperatura a la que se encuentre el medio en el que se produce la reacción. De igual manera, el metal reacciona con los ácidos

diluidos o concentrados a excepci3n del 3cido -- sulf3rico concentrado.

El metal reduce al mon3xido y al di3xido de carbono; en presencia de ox3geno se forma sobre la superficie del metal una capa de 3xido que debido a su mayor volumen espec3fico y gran fragilidad se fractura constantemente dejando expuesta la superficie del metal continuamente la cual, bajo la acci3n continua del aire, est3 en un proceso de oxidaci3n continua.

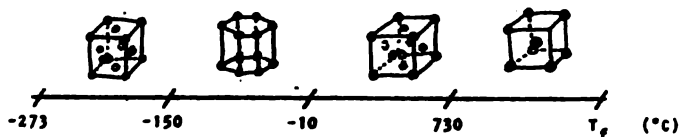
La ignici3n del metal ocurre a una temperatura de 150 a 180°C. El car3cter pirof3rico depende mucho de la cantidad y clase de impurezas en el metal. Cabe se1alar que el cerio no es pirof3rico por s3 solo. El metal se "quema" en presencia de vapores de hal3genos a temperaturas mayores de 200°C. El cerio reacciona con el azufre para formar el sesquisulfuro de cerio cuando se calienta hasta su punto de ebullici3n. De igual forma reacciona con el carb3n, silicio, f3sforo, ars3nico, bismuto, y otros elementos. Forma sistemas binarios con el magnesio, aluminio, cobre, n3quel, cromo, etc. La mayor parte de estos sistemas binarios se encuentran a3n en fase de estudio. An3logamente, forma sistemas ternarios con un gran grupo de metales que incluye tanto a los metales de transici3n como a los lantanidos. (2), (3), (9), (10), (15), (20).

TABLA III
PROPIEDADES FISICAS DEL CERIO METALICO

ESTRUCTURA CRISTALINA	CONSTANTE DE RED (Å)		TIPO DE CRISTAL	RADIO ATOMICO (Å)
	a	c		
Cerio Alfa	3.650	5.960	Hexagonal compacto	1.810
Cerio Beta ₁	4.850		Cúbico centrado en la cara	1.817
Cerio Beta ₂	5.140		Cúbico centrado en la cara	1.817

ESTRUCTURA CRISTALINA	DENSIDAD (g/cc)	TEMPERATURA DE TRANSICION (°C)
Cerio Alfa	6.747	-150 < T < -10 °C
Cerio Beta ₁	8.230	T < -150 °C
Cerio Beta ₂	6.810	-10 < T < 730 °C

(*)



TEMPERATURA DE FUSION: 793 ± 5 °C

TEMPERATURA DE EBULLICION: 2417 ± 70 °C

PRESION DE VAPOR: $\text{Log } P_{(\text{mm Hg})} = \frac{-23,400 \pm 440}{T} + 11.58 \pm 0.29$

CALOR DE FUSION: 2.2 Kilocalorías/mol

CALOR DE VAPORIZACION: 95.0 Kilocalorías/mol

(*) Cúbico centrado en el cuerpo a 730 C < T_f

d) CONCENTRACION DE LOS MINERALES DE TIERRAS RARAS

En general, las operaciones de concentración de los minerales de tierras raras se efectúan de manera un tanto diferente a nivel industrial y a nivel laboratorio. Así pues, en el caso de la monazita y la basnasita que son los minerales de uso industrial, la concentración de estos minerales se logra a través de los procesos tradicionales de preparación y beneficio de minerales; esto es, mediante separación magnética, mesa Wilfley, flotación, etc., pues de esta manera se procura la eliminación de los materiales estériles, así como la recuperación de otros valores asociados al mineral.

El caso de la Allanita difiere un tanto de los minerales antes mencionados, ya que no es un mineral que sea susceptible de ser tratado mediante estas técnicas de concentración, puesto que no es un mineral que se encuentre altamente disgregado en otro mineral o en su defecto, no es un mineral que se encuentre asociado mecánicamente a otros minerales como es el caso de la galena o la esfarelita.

Así pues, la concentración de la allanita se puede lograr únicamente a través de procesos químicos, pues de esta manera se provoca la eliminación de los materiales estériles, para posteriormente efectuar la separación de los óxidos individuales de las tierras raras. El tratamiento químico comprende entonces: diluciones, precipitaciones, y reacciones de óxido-reducción. (7), (8).

CAPITULO II

MATERIALES Y EQUIPO UTILIZADOS EN LA OBTENCION DE CERIO METALICO

a) OBTENCION DEL OXIDO DE CERIO PURO A PARTIR DE SU CONCENTRADO MINERAL

Dependiendo de la naturaleza química del concentrado mineral de tierras raras, el ataque del mismo se inicia con ácido clorhídrico en el caso de la allanita o con ácido sulfúrico en el caso de la monazita y la basnasita. El propósito de lo anterior, es eliminar las impurezas que pudieran presentarse en el concentrado de tierras raras, y a la vez provocar la recuperación de valores tales como el torio.

Al final de la etapa de purificación del concentrado de tierras raras se pretende que únicamente se tengan en solución a los elementos de las tierras raras, y es a partir de esta solución que se precipitan los oxalatos de tierras raras; esta reacción de precipitación conduce a recuperar la mayor cantidad posible de lantánidos en solución, ya que es una reacción muy cuantitativa.

Los oxalatos son posteriormente tratados con hidróxido de sodio, con el fin de producir los tri-hidróxidos correspondientes de tierras raras. Mediante calentamiento de la mezcla de tri-hidróxidos de tierras raras en presencia de oxígeno, se promueve la oxidación del ion ceroso Ce^{3+} a ion cérico Ce^{4+} .

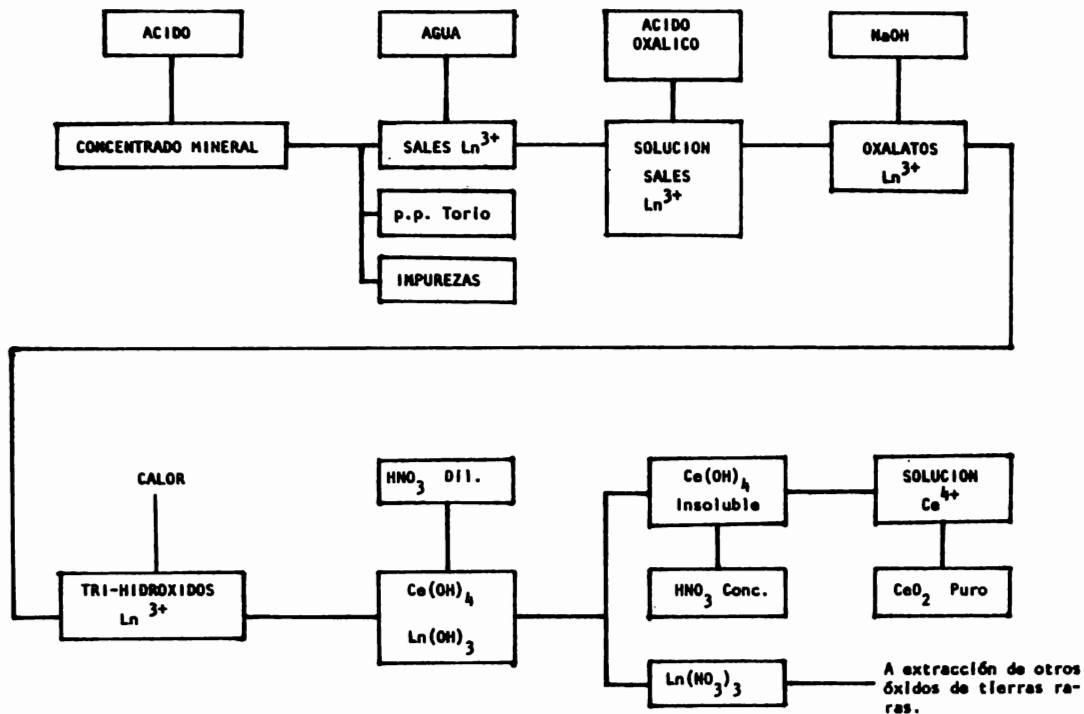
El cerio tetravalente es muy resistente a la acción del ácido nítrico diluido, de esta forma el tetrahidróxido de cerio permanece prácticamen

mente insoluble cuando la mezcla de hidróxidos de tierras raras es lavada con este ácido, a la vez que los demás hidróxidos reaccionan con el ácido nítrico diluido para formar nitratos de tierras raras en solución.

El tetrahidróxido de cerio es separado de la solución de nitratos de lantano, praseodimio, etc. para ser tratado posteriormente con ácido nítrico concentrado; la acción de este ácido sobre el tetrahidróxido de cerio se pone de manifiesto al solubilizar dicha sal. El nitrato así formado es ahora purificado mediante hidrólisis para de esta manera obtener el óxido de cerio hidratado, el cual es finalmente llevado a calcinación para dar como producto el óxido anhidro de cerio que se utilizará en los procesos de obtención del cerio metálico. (3), (4), (7).

· TABLA II

DIAGRAMA DE FLUJO PARA OBTENCION DE OXIDO DE CERIO PURO



b) PREPARACION DE LAS SALES DE CERIO UTILIZADAS EN LOS PROCESOS DE OBTENCION DE CERIO METALICO

Entre las sales de cerio utilizadas en los procesos de obtención del metal, se encuentran: Trifluoruro de cerio y tricloruro de cerio. En los diversos trabajos realizados, estas sales probaron ser el punto de partida más adecuado para lograr la obtención del metal. La elección de estas sales como materia prima para la obtención del cerio metálico, se basa en su comportamiento termodinámico y otras características físico-químicas favorables a los procesos de obtención del metal. Así pues, a continuación se hace una breve descripción de los métodos utilizados en la preparación del fluoruro y el cloruro de cerio.

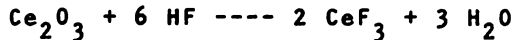
Fluoruro de cerio anhidro: Este compuesto puede ser preparado por deshidratación de los fluoruros precipitados a partir de soluciones de sales de cerio, o bien mediante la acción del ácido fluorhídrico o del bifluoruro de amonio sobre el óxido de cerio.

Deshidratación del fluoruro hidratado: El fluoruro de cerio es muy poco soluble; así pues, es posible precipitarlo por adición de ácido fluorhídrico a las soluciones de cloruro, sulfato, o nitrato de cerio. El precipitado resultante es un fluoruro hidratado de cerio $CeF_3 \cdot 5 H_2O$.

Cuando la solución que contiene el fluoruro precipitado se calienta con una lámpara de infrarrojo, los fluoruros hidratados pasan a la forma anhidra. Este precipitado anhidro es posteriormente separado por filtración y lavado con alcohol para finalmente secarlo mediante calentamiento a $400^\circ C$ en una atmósfera de gas inerte (argón)

bajo presión reducida (aproximadamente 100 mm Hg). El fluoruro preparado por este método puede estar contaminado con óxifluoruro; sin embargo, esta contaminación se evita efectuando el secado en una atmósfera de una corriente de ácido fluorhídrico gaseoso.

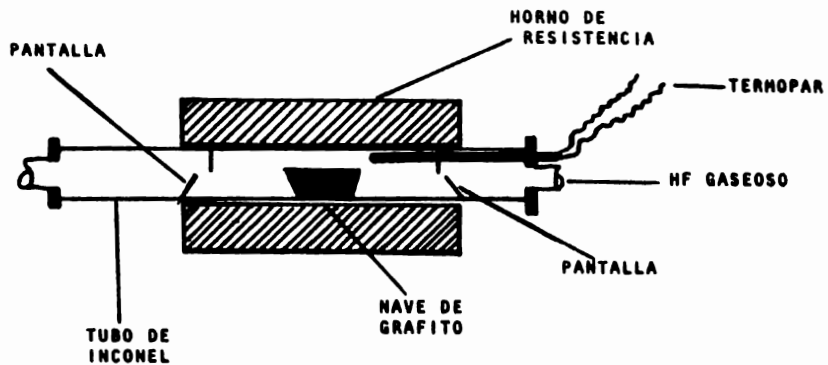
Fluoración de los óxidos: El fluoruro de un alto grado de pureza, el cual no está contaminado con óxifluoruro, se obtiene mediante la acción del fluoruro de hidrógeno sobre el óxido.

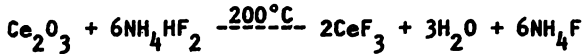


La reacción tiene lugar a una temperatura de 550 a 575°C. El proceso se efectúa en una navicilla de grafito, la cual es colocada dentro de un tubo de níquel o cobre-níquel (30% Cu 70% Ni) dentro del cual la navicilla se mueve en dirección opuesta a la dirección del flujo de gas. En el rango de 500 a 600°C, la velocidad de ataque del fluoruro de hidrógeno sobre el tubo de níquel es muy baja (aproximadamente 0.9 mm/año), debido a la formación de una película protectora de fluoruro de níquel en la superficie del tubo metálico. Este dispositivo se muestra en la figura III. El gas sin reaccionar puede ser absorbido, ya sea en una solución de carbonato de sodio o en un condensador enfriado con hielo seco y recirculando al proceso de fluoración. Este proceso también puede ser efectuado mediante el uso del bifluoruro de amonio como agente fluorante, en lugar del ácido fluorhídrico gaseoso. En este proceso el óxido de cerio se funde junto con el bifluoruro de amonio a una temperatura de 200°C, lo anterior da origen a la siguiente reacción:

FIGURA 111

HORNO PARA PREPARAR CoF_3



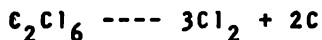
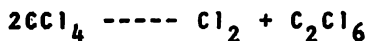
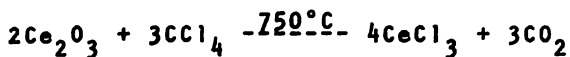


El exceso de bifluoruro de amonio y el fluoruro de amonio son eliminados por destilación a 450°C. El proceso origina un fluoruro con una composición similar a la obtenida con el fluoruro preparado mediante la fluoración con ácido fluorhídrico gaseoso; sin embargo, el fluoruro de amonio debe ser removido cuantitativamente a fin de evitar la contaminación del metal con nitrógeno.

Puesto que, este último proceso resulta más difícil, es mejor preparar el fluoruro de cerio mediante el método del ácido fluorhídrico. Durante el manejo del fluoruro de cerio éste puede absorber gases tales como el oxígeno o el nitrógeno del aire; se recomienda que el fluoruro se sinterice al vacío, con el objeto de remover el contenido gaseoso del mismo y una vez sinterizado el fluoruro se debe mantener en una atmósfera inerte hasta el momento de ser utilizado.

Cloración de los óxidos: El cloruro de cerio se puede preparar haciendo reaccionar un agente clorante con el óxido de cerio; los agentes clorantes utilizados son: Cloro (en presencia de carbón), tetracloruro de carbono, cloruro de azufre, cloruro de amonio, y cloruro de hidrógeno.

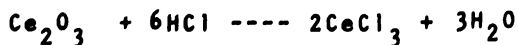
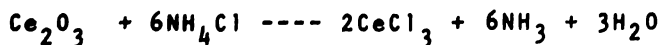
La cloruración del óxido mediante el cloro en presencia de carbón, produce un cloruro contaminado con carbón, por lo que este método es poco recomendable. Ahora bien, el tetracloruro de carbono reacciona con el óxido de cerio en un rango de temperatura que va de 700 a 800°C, originándose las siguientes reacciones:



También durante este proceso se produce algo de CO y COCl, además de que el cloruro así obtenido contiene una pequeña cantidad de carbono. Lo anterior se explica mediante las reacciones de disociación del tetracloruro de carbono a altas temperaturas.

La cloruración mediante cloro o tetracloruro de carbono en forma de vapor, se realiza en hornos de canal en el cual el material se carga en forma de pequeños glóbulos. Estos últimos se constituyen de una mezcla óxido de cerio-carbón en caso de que el clorante sea el cloro y, únicamente de óxido de cerio en el caso del tetracloruro de carbono.

La cloruración del óxido de cerio mediante cloruro de azufre, cloruro de amonio, o cloruro de hidrógeno se efectúa haciendo reaccionar el óxido de cerio con cualquiera de los tres agentes mencionados anteriormente. El producto obtenido con estos métodos es de mayor pureza con respecto a los obtenidos con el cloro o el tetracloruro de carbono. Las reacciones involucradas en cada caso son las siguientes:



De estos procesos el más simple es el que se basa en el cloruro de amonio, el cual consiste en mezclar el óxido de cerio con cloruro de amonio (la mezcla se prepara utilizando un exceso del 100% de cloruro de amonio). Dicha mezcla se calienta a una temperatura de 200 ó 300°C, hasta que una muestra de la mezcla se disuelva totalmente en agua. El cloruro de amonio en exceso se elimina por destilación o calentamiento a 300 ó 320°C aplicando vacío (0.5 - 2.0 mm Hg). La eliminación del cloruro de amonio debe ser cuantitativa para evitar la contaminación del metal con nitrógeno.

Puesto que el cloruro es higroscópico, este compuesto se debe manejar con sumo cuidado evitando que entre en contacto con la humedad del aire, de tal manera que debe guardarse en un lugar seco y una atmósfera inerte hasta el momento de ser usado.

La cloración mediante el ácido clorhídrico requiere de HCl 6N. El proceso consiste en disolver el óxido de cerio con el ácido clorhídrico, y la solución resultante se lleva a evaporación (la ebullición se alcanza a 125-130°C), y posteriormente se enfría el cloruro de cerio así obtenido, el cual finalmente se deshidrata mediante un proceso similar al usado en la preparación de fluoruro de cerio, siendo ahora la temperatura de operación igual a 400°C, haciendo pasar una corriente de cloruro de hidrógeno a una presión de 60 mm Hg. (1), (7), (12).

c) MATERIALES PARA LA FUSION DEL CERIO METALICO Y SUS SALES

Puesto que tanto el cerio como los demás metales de las tierras raras son muy electropositivos, se requieren para su preparación materiales extremadamente inertes para fabricar el crisol - en donde se lleva a cabo el trabajo metalúrgico. De estos materiales depende en gran parte la cantidad de impurezas en el producto final del proceso; así pues, del comportamiento de estos materiales depende el que sean o no seleccionados como refractarios para ser usados en la fabricación de crisoles y electrodos. Es por esto que se han realizado un gran número de pruebas y trabajos tendientes a encontrar el material adecuado para lograr la obtención del cerio metálico - de muy alta pureza. Las pruebas efectuadas consistieron principalmente en mantener el cerio metálico impuro y sus sales en estado fundido en contacto con diversos materiales; estos últimos adoptan el papel de crisoles. La temperatura a la cual se llevan a cabo dichas pruebas es de 1200°C ya que, es a esta temperatura a la cual se funde el cerio metálico en vacío.

Entre los materiales probados para actuar como refractarios figuran: Oxido de magnesio, óxido de calcio, alúmina, cobre, níquel y grafito entre otros. En cada uno de los materiales probados, se observó el grado de ataque que el metal o las sales fundidas ejercen sobre el refractario. Los resultados obtenidos mediante estas pruebas se resumen en la tabla IV. (1), (3), (7), (15), (16).

TABLA IV

INTERACCION DEL CERIO METALICO Y SUS HALUROS EN
ESTADO FUNDIDO CON LOS MATERIALES UTILIZADOS EN
CRISOLES Y ELECTRODOS

MATERIAL	COMPORTAMIENTO
Al_2O_3	Reacciona con los haluros y el metal fundidos.
BeO	Inerte a temperaturas mayores de 1250°C. A - temperaturas mayores existen evidencias de la formación de una aleación. (a)
CaO	Inerte arriba de 1000°C.
MgO	Inerte a temperaturas mayores de 1200°C.
SiO_2	Reacciona con las sales y el metal fundidos.
ThO_2	Reacciona con las sales y el metal fundidos.
ZrO	Inerte a temperaturas mayores de 1200°C. A - temperaturas mayores forma una aleación con - el cerio fundido. (a)
CaF_2	Inerte a bajas temperaturas (800 a 900°C). Rá- pidamente atacable a temperaturas elevadas.
Porcelana	Rápidamente atacada por el metal y las sales fundidas.
Grafito	Reacciona lentamente con el metal fundido, -- inerte a las sales fundidas. (b)
Cobre	Reacciona con el metal fundido. (c)
Hierro	Reacciona con el metal fundido. (c)

TABLA IV (Continúa)

MATERIAL	COMPORTAMIENTO
Molibdeno	No reacciona en vacío o atmósferas inertes a temperaturas mayores de 1400°C, no reacciona con las sales fundidas. (c), (d)
Níquel	Reacciona con el metal fundido. (c), (e)
Tántalo	Inerte al metal y sales fundidas a temperaturas mayores de 1700°C en vacío o atmósferas inertes. (b), (f)
Tungsteno	Reacciona lentamente con el metal fundido, - inerte a las sales fundidas. (g)

-
- (a) El ataque del crisol se previene manteniendo la temperatura de reacción lo más baja posible, de manera que el metal no se funda. El obstáculo a vencer - cuando se actúa de esta manera es, tratar de remover el metal que se obtiene en forma de gránulos - muy pequeños. A fin de separar la escoria del metal es necesario entonces oxidar la superficie del metal granulado, y puesto que esta superficie es muy grande el contenido de óxido de cerio es también muy grande, por lo tanto se obtiene un producto demasiado contaminado.
- (b) También se utiliza como electrodo en electrólisis - de sales fundidas.
- (c) La velocidad de ataque es variable dependiendo de - la temperatura.
- (d) Su uso como material para crisoles en la prepara- - ción de cerio metálico se descartó al igual que el

TABLA IV (Continúa)

solubilidad en el metal fundido es mayor que la solubilidad del tántalo en el metal fundido bajo las mismas condiciones de temperatura, atmósfera y presión.

- (e) En la producción de cerio comercial y mischmetal se utiliza hierro colado para la construcción de las celdas electrolíticas.
- (f) Los crisoles de tántalo se hacen mediante soldado de lámina de tántalo en una atmósfera de helio. Dependiendo de la cantidad de metal que desea obtenerse, el espesor de la lámina tántalo varía. Así pues, para preparar una cantidad de 50 gramos de cerio metálico se puede utilizar una lámina de 25.4-127.0 micras de espesor, de igual forma para una carga de 300 a 400 gramos se utiliza un crisol de 254 micras de espesor de pared, y finalmente para una carga de 9 a 13.5 kilogramos de metal se utiliza un crisol de 762 micras de espesor de pared.
- (g) La solubilidad del tungsteno en el metal fundido es menor que la del tántalo bajo las mismas condiciones de operación del sistema de obtención del metal; sin embargo, las dificultades enfrentadas en la fabricación de crisoles de tungsteno hacen su uso poco práctico.
- (h) Estos mismos materiales se utilizan en la preparación de los demás metales de las tierras raras.

d) METALES ACTIVOS USADOS EN LA REDUCCION DE -
LAS SALES DE CERIO

Los metales activos son los agentes reductores utilizados en la preparación metalotérmica del cerio. Los siguientes datos de formación de los halogenuros de cerio, conducen a justificar el porqué las sales de cerio pueden ser reducidas con calcio o con sodio en el caso del cloruro de cerio o con calcio en el caso del fluoruro de cerio.

ELEMENTO	CLORUROS		
	H _{298 K}	F _{298 K}	F _{1000 K}
	(Kcal/g-átomo)		
Ce	- 86.7	- 81.0	- 68.7
Na	- 98.3	- 92.0	- 76.7
Ca	- 95.3	- 90.0	- 78.2

	FLUORUROS		
Ce	-138.7	-132.3	-118.3
Na	-136.0	-129.0	-112.6
Ca	-145.1	-139.1	-124.8

El inconveniente que presenta el sodio para su uso en la reducción del cloruro de cerio, es que el cerio metálico así obtenido es muy difícil de separar de la escoria, debido a que el metal se obtiene en forma de pequeños glóbulos que se encuentran muy dispersos en el baño electrolítico.

El calcio proporciona mejores resultados, ya que además de conducir a la obtención de un metal más puro es un material que no presenta los problemas de manejo que involucra el sodio. No obstante, es necesario mantener el calcio a utilizar en esta clase de trabajos en una atmósfera inerte, con el fin de evitar cualquier clase de contaminación, debida a la absorción de humedad o gases por parte del calcio. (1), (7), (11), (16), (17).

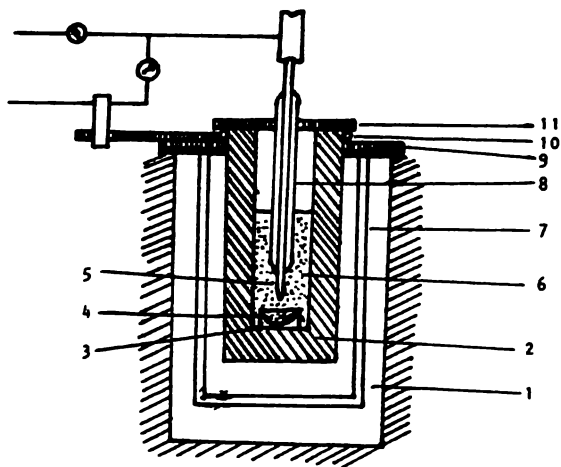
e) HORNOS Y CELDAS

Tanto en la metalotermia como en la electrólisis de sales fundidas para la obtención de cerio metálico, es necesario suministrar calor a fin de ayudar a la reacción y de esta manera promover su desarrollo. Ahora bien, una vez que la reacción de obtención del metal ha concluido, es necesario mantener el cerio metálico y la escoria en estado fundido, con lo que se facilita la separación de ambos materiales. De lo anterior surge la necesidad de contar con un sistema de calentamiento adecuado a estos propósitos. En general, el calentamiento suministrado durante estos procesos se logra mediante hornos de inducción o de resistencia eléctrica. Estos hornos deben estar acoplados a sistemas de extracción de gases, así como a sistemas de control de atmósferas para que de esta forma los productos obtenidos resulten de la mayor pureza posible.

Por lo que se refiere a las celdas electro-líticas para los procesos de sales fundidas, éstas se constituyen generalmente de uno o varios crisoles hechos de diferentes materiales entre sí, como es el caso de la celda electrolítica que se muestra en la figura IV. El tipo de crisol más comúnmente usado como ánodo, es un crisol de grafito y dependiendo del tipo de celda, este mismo crisol es el recipiente que contiene el metal fundido o contiene dentro de sí otro crisol que contiene el metal fundido como es el caso de la celda mostrada en la figura V. En lo referente al cátodo, éste puede estar hecho de grafito o molibdeno. De igual manera y dependiendo del tipo de celda se acoplan sistemas de control de temperatura, presión y atmósfera.

La celda utilizada en la electrólisis de soluciones alcohólicas, se constituye simplemente

FIGURA IV
CELDA ELECTROLITICA PARA PRODUCIR CERIO METALICO



- | | |
|--------------------------------|---|
| 1.- HORNO | 7.- CRISOL DE NIQUEL |
| 2.- CRISOL DE GRAFITO (ANODO) | 8.- TUBO PROTECTOR DE CUARZO |
| 3.- CRISOL DE OXIDO DE BERILIO | 9.- ASBESTO AISLANTE |
| 4.- CERIO FUNDIDO | 10.- TUBO DE COBRE (ENFRIADOR Y CONTACTO DEL ANODO) |
| 5.- CATODO DE MOLIBDENO | 11.- CUBIERTA DE GRAFITO |
| 6.- ELECTROLITO | |

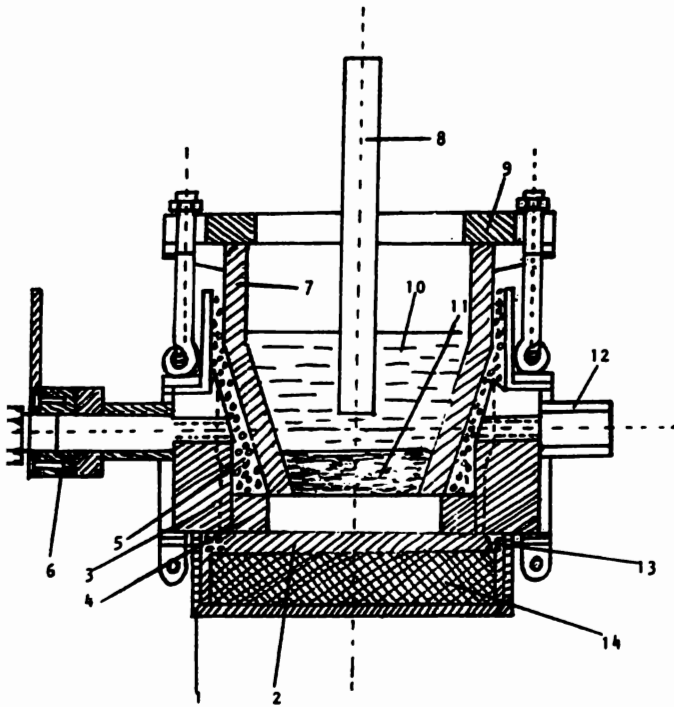


FIGURA V

ELECTROLITICA PARA LA PREPARACION DE CERIO METALICO

- | | |
|-------------------------------|--|
| uerpo de acero | 10.- Electrolito fundido |
| stodo de grafito | 11.- Metal fundido |
| uerpo de hierro colado | 12.- Flechas para el vaciado del Horno |
| mpaque de grafito | 13.- Crisol de hierro colado |
| ecubrimiento de Chamota | 14.- Recubrimiento de chamota |
| onexión de corriente catódica | |
| risol de grafito | |
| nodo de grafito | |
| apa de hierro colado | |

de un matraz que dependiendo de la cantidad de -
amalgama que se desee preparar varía en cuanto a
capacidad.

La celda queda constituida totalmente como
a continuación se indica: Dentro del matraz se -
coloca un alambre de platino, el cual debe fijar-
se en el fondo del mismo, permitiéndole que haga
contacto con el cátodo de mercurio. Este cátodo
no es otra cosa más que mercurio contenido den-
tro del matraz. El ánodo puede constituirse de
una pequeña placa de platino o de grafito, las
dimensiones de esta placa pueden variar. Dicha
placa debe colocarse dentro del matraz que con-
tiene el mercurio y debe colocarse de manera que
permanezca paralela a la superficie del cátodo -
de mercurio a una distancia de 2 cm de la misma.
(1), (7), (12), (15), (18), (19).

CAPITULO III

METODOS DE OBTENCION DE CERIO METALICO

METODO	APLICACION
Electrólisis de cloruro de cerio fundido en NaCl, KCl, etc.	Preparación de cerio o -mischmetal, método de -- aplicación industrial y de laboratorio.
Electrólisis de Ce_2O_3 disuelto en CeF_3 fundido.	Preparación de cerio metálico de alta pureza en pequeñas cantidades.
Electrólisis de cloruros anhidro o mono hidratado en solución alcohólica con cátodo de mercurio.	Obtención de amalgama de cerio con posterior eliminación de mercurio mediante calcinación y des _u tilación.
Reducción*	
Metalotermia de los halogenuros utilizando calcio como reductor.	Obtención de cerio metálico de muy alta pureza.

(*) Generalmente se obtiene metal de mayor pureza mediante este proceso que en los procesos electrolíticos.

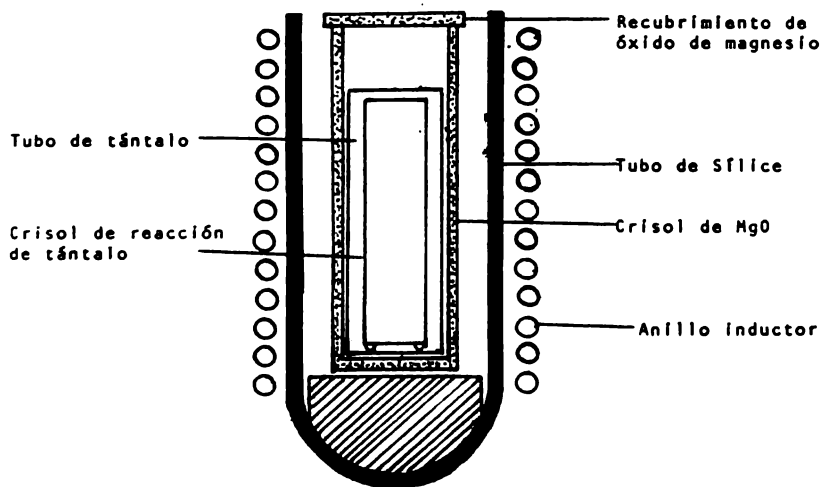
a) METALOTERMIA

Como se indicó anteriormente, es posible preparar cerio metálico a partir de sus halogenuros trivalentes de fluor y cloro; el agente reductor utilizado para hacer esto posible es el calcio; los procesos de reducción de estas sales se llevan a cabo según se indica a continuación:

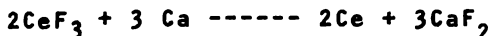
Reducción del fluoruro de cerio: La obtención metalotérmica del cerio a partir del fluoruro de cerio resulta más conveniente que la del cloruro de cerio. La razón de lo anterior se explica con base al carácter higroscópico del cloruro de cerio y las dificultades enfrentadas durante el manejo de este material en las operaciones que conducen a la obtención del cerio metálico. La mayor parte de las dificultades que trae consigo el manejo del cloruro de cerio, quedan atrás cuando se utiliza el fluoruro de cerio como materia prima para la obtención de cerio metálico. A pesar de lo antes señalado, debe hacerse énfasis en lo que se refiere a la preparación de la mezcla calcio-fluoruro de cerio, ya que ésta debe efectuarse de manera que no exista un contacto prolongado entre dicha mezcla y el aire o la humedad del medio. De esta forma se pretende evitar hasta donde sea posible la contaminación de dicha mezcla. De igual manera debe señalarse que la cantidad de calcio utilizada para preparar la mezcla calcio-fluoruro de cerio debe exceder en un 10% a la cantidad requerida por la estequiometría de la reacción.

El dispositivo en el cual se lleva a cabo la reacción, se muestra en la figura VI. Este dispositivo se constituye de un crisol de tantalio en el cual se coloca la carga calcio-fluoruro de cerio; el crisol se cubre con una tapa de tantalio perforada; es necesario que previamente se

FIGURA VI
HORNO PARA LA OBTENCION METALOTERMICA DEL CERIO



apísonese la carga dentro del crisol. El crisol - con la carga y la tapa se colocan en el interior de un tubo de sílice, mismo que finalmente se introduce en horno de inducción. La reacción que se efectúa en el sistema es la siguiente:



Al inicio del proceso y con objeto de desgasificar la carga se aplica vacío al sistema de obtención del metal y se procede a calentar lentamente hasta una temperatura de 600°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se inyecta al dispositivo argón puro a una presión de 500 mm Hg y se continúa calentando hasta 1450°C, temperatura a la cual se lleva a cabo una reacción muy activa y fuertemente exotérmica. No obstante la reacción exotérmica, el calor liberado por la misma no es suficiente para alcanzar la temperatura final del proceso, es por eso que se requiere suministrar calor a través del horno de inducción, además también de esta manera se provoca que el producto de reacción se obtenga en estado fundido facilitándose así la separación del metal y la escoria. Puesto que una vez concluida la reacción el proceso requiere aún del suministro de calor es necesario calentar durante 15 minutos más. A 1450°C la separación del metal y la escoria resulta satisfactoria, obteniéndose un rendimiento de metal de 97 a 99%. Cuando el proceso de fusión finaliza la mezcla metal-escoria se enfría, y puesto que la escoria es muy frágil, esta última se rompe fácilmente procediéndose entonces a separarla del metal.

El principal contaminante del metal así obtenido es el calcio (0.1 a 2.0%). Para remover el calcio, el cerio metálico se vuelve a fundir en el crisol de tántalo aplicando simultáneamen-

te vacío.

Mediante este método es posible preparar - 300 gramos de metal usando para para ello un crisol - de tántalo de 50 mm de diámetro por 200 mm de altura.

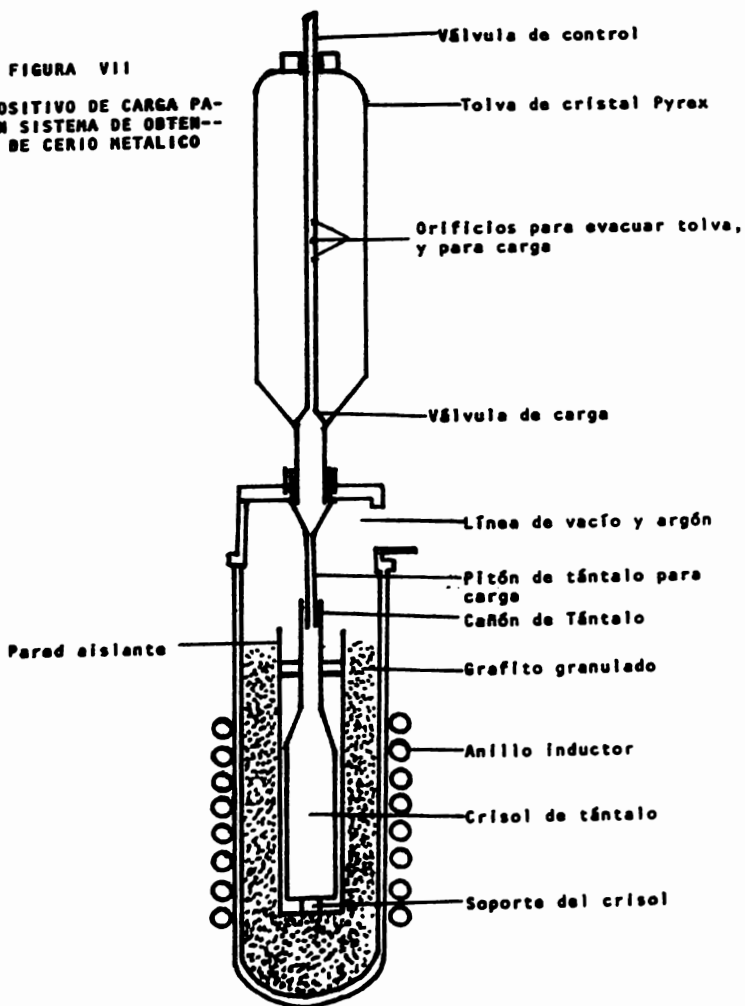
La concentración de contaminantes en el metal obtenido mediante este método es del orden - de:

Ta	0.02 - 0.03%	O	0.03 - 0.10%
Ca	0.01%	F	0.005%
N	0.005%		

Es posible incrementar la cantidad de metal producido en una sola operación mediante el montaje del dispositivo indicado en la figura VII. El funcionamiento del mismo es el siguiente: La carga se coloca en la tolva pyrex y se mantiene ahí mientras se desgasifica el crisol mediante - la aplicación de vacío, para luego adicionar la carga poco a poco a través del tubo de la válvula de control, de manera que mientras la carga - reacciona y se funde, más carga se introduce al crisol hasta que éste se llena casi en su totalidad.

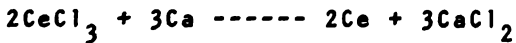
Puesto que la solubilidad del tántalo en el cerio metálico aumenta con el incremento de la temperatura, se requiere operar el sistema a la menor temperatura posible con el objeto de mantener el contenido de tántalo en un mínimo. En - el cerio la cantidad de tántalo como contaminante es del orden de 200 a 300 ppm. Como se señaló anteriormente, el tántalo no forma compuestos intermetálicos con el cerio y no hay solubilidad en estado sólido, de modo que no afecta las propiedades del cerio metálico; sin embargo, su pra

FIGURA VII
DISPOSITIVO DE CARGA PA-
RA UN SISTEMA DE OBTEN-
CION DE CERIO METALICO



sencia es objetable y se requiere su eliminación.

Reducción del cloruro de calcio: Es posible obtener cerio metálico de alta pureza mediante la reducción del cloruro de cerio anhidro con calcio. El reactor en donde se efectúa la operación consiste de un cuerpo de acero herméticamente cerrado que interiormente se encuentra recubierto de óxido de magnesio puro o con una mezcla de óxido de magnesio y óxido de calcio. La máxima temperatura usada en este proceso es de 1100°C. A temperaturas más elevadas el óxido de magnesio sufre una reducción parcial y reacciona con el metal obtenido durante el proceso; en cambio, a 1100°C el óxido de magnesio no reacciona con el cerio metálico. Para la realización del proceso se requiere mezclar el calcio y el cloruro de cerio anhidro en una cámara especial provista de una atmósfera seca e inerte (argón). El mezclado en estas condiciones evita la absorción de humedad por parte del cloruro y de nitrógeno por parte del calcio. El tamaño de partículas del calcio debe ser de 0.6 a 1 mm. La cantidad de calcio debe exceder en un 15 ó 20% a la cantidad estequiométrica requerida por la reacción. La reacción que ocurre durante el proceso es la siguiente:



Puesto que durante el proceso de obtención del cerio la cantidad de calor liberada por la reacción no es suficiente para hacer que tanto el metal producido como la escoria se encuentren en estado fundido, es necesario incrementar la cantidad de calor producida durante la reacción. Lo anterior se logra mediante la adición de Yodo (0.3 a 0.7 moles de yodo/moles de cloruro de cerio), adicionando además un poco de calcio para

lograr así la formación de CaI_2 y de esta forma abatir el punto de fusión de la escoria, mediante la formación del eutéctico $\text{CaCl}_2 - \text{CaI}_2$. Posteriormente, el recipiente herméticamente cerrado se calienta a 700°C en un horno de inducción, con objeto de estimular la reacción. El metal producido mediante este modo es de un rendimiento del 95%, el cual se obtiene como un baño de metal que es fácilmente separado de la escoria. Este metal contiene aproximadamente 2.0% de calcio, el cual es eliminado mediante la refusión del metal en crisoles de óxido de magnesio u óxido de berilio y aplicación de vacío durante la operación.

Otros autores han utilizado técnicas que -- permiten preparar cerio metálico en crisoles de tantalio. La secuencia de operación de este método es la siguiente: Preparar una mezcla de las siguientes proporciones: 70 gramos de cloruro de cerio y 18.5 gramos de calcio (en esta última cantidad ya se incluye el exceso de calcio necesario para la reacción). La mezcla preparada en una atmósfera inerte se introduce a un crisol de tantalio y se apisona mediante la ayuda de un cilindro. Posteriormente el crisol se evacúa de gases y se cubre con una tapa de tantalio perforada que permite la entrada y salida de gases; todo el conjunto se coloca ahora en un crisol de óxido de magnesio de 2 pulgadas de diámetro y 7 pulgadas de altura. Más tarde el conjunto anterior se coloca dentro del tubo de sílice de un horno de inducción previa evacuación de gases y llenado de argón. (1), (3), (7), (11), (16), (17).

b) ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS

El método más ampliamente usado en la preparación de cerio metálico es la electrólisis del cloruro de cerio anhidro disuelto en una mezcla de cloruros alcalinos-alcalino térreos. Este mismo método se utiliza en la preparación de --mischmetal y otros metales de la serie de los --lantánidos. Durante la electrólisis el metal --fundido se deposita en el cátodo.

En la mayoría de los casos el electrolito --usado se constituye de una mezcla eutéctica cuya composición es comúnmente: 50% KCl + 50% CaCl₂ --(punto de fusión 660°C) o 50% KCl + 50% NaCl --(punto de fusión 658°C). El cloruro de cerio es muy soluble en estas mezclas fundidas. Así --pues, el baño electrolítico contiene aproximadamente del 58 a 60% de cloruro de cerio y el porcentaje restante lo constituye la mezcla de cloruros alcalinos o alcalino-alcalino térreo, en --ocasiones se adiciona CaF₂ en pequeñas cantidades, con objeto de hacer más fluida la escoria --que se forma durante el proceso.

Otros electrolitos utilizados son las mez--clas LiF-BaF₂ para lo que se requiere en este ca--so utilizar CeF₃ como la sal materia prima o bien esta misma sal formando parte del electrolito, y en cuyo caso el soluto a usar es el Ce₂O₃.

Dependiendo del tipo de celda utilizada en el proceso y de la capacidad de ésta las condiciones de operación varían, es decir, el voltaje, la densidad e intensidad de corriente, duración de la electrólisis varían dependiendo del diseño de la celda. Así pues, durante la electrólisis efectuada en la celda de la figura V se usa como electrolito la mezcla primeramente mencionada, y para su fusión es necesario hacer pasar corrien-

te a través de la barra de grafito colocada entre los electrodos, y una vez fundido el baño la carga de cloruro de cerio se va adicionando poco a poco en forma intermitente hasta que el crisol se llene totalmente. La concentración de óxido cloruro de cerio debe mantenerse lo más baja posible; la aparición de este compuesto ocurre como consecuencia de la contaminación del cloruro de cerio con la humedad del aire. Este compuesto no se descompone con el paso de corriente; sin embargo, su presencia en el baño provoca que exista una precipitación parcial del metal en el cátodo en forma de pequeñas partículas dispersas, que tienden a flotar en la superficie del baño y que se vuelven a oxidar si dentro del sistema existe aire. Cuando las partículas de metal disperso alcanzan el ánodo, se clorinan produciendo nuevamente cloruro de cerio, el cual se disuelve nuevamente en el baño. La presencia de estas partículas se detecta mediante la disminución de la eficiencia de corriente. El mismo fenómeno se presenta cuando las densidades de corrientes son demasiado bajas o demasiado altas. Para la celda en cuestión las condiciones de operación son las siguientes: Potencial 12 a 15 volts; intensidad de corriente 2000 a 2200 amperes que corresponde a una densidad de corriente catódica de aproximadamente 3 amperes/cm², y una eficiencia de corriente de 60 a 70%. La temperatura del baño es de 900 a 1100°C. Durante la electrólisis evoluciona cloro en el ánodo, por lo que es necesario que la celda cuente con un sistema extractor de gases. Una vez concluido el proceso de fusión, el metal y la escoria son vaciados en moldes que previamente son calentados a 500 ó 550°C. Durante el vaciado del metal éste queda protegido contra la oxidación por la escoria, la cual permanece en la superficie del baño.

Las principales impurezas de este metal consisten de calcio, aluminio, silicio y fierro, entre otros. El contenido de cerio fluctúa entre el 94 y 97%. (7), (11), (12), (13), (14).

c) ELECTROLISIS DE SOLUCIONES ALCOHOLICAS

Cualquier estudio de las propiedades electroquímicas de las soluciones acuosas de las sales de cerio resulta complicado, ya que es necesario ante todo salvar los obstáculos que representan la preparación y obtención de las sales de cerio, cuya pureza nos aseguren la veracidad de los resultados obtenidos en un trabajo de esta naturaleza. Por otra parte, la carencia de datos concernientes a la solubilidad de las sales de cerio en diferentes solventes orgánicos es también un obstáculo que no permite avance alguno en el mejoramiento de la técnica de electrólisis de soluciones no-acuosas para la obtención de cerio metálico. Por todo lo anterior, se debe hacer énfasis en que cualquier investigación electroquímica en solventes no-acuosos concernientes a las tierras raras, involucra un considerable esfuerzo preliminar, desde un punto de vista puramente químico.

Fueron muchos los investigadores que realizaron experimentos que condujeran a encontrar el solvente adecuado, así como el electrolito adecuado para depositar el cerio metálico. A pesar de todos los trabajos elaborados al respecto, a la fecha no se ha logrado obtener resultados favorables. Ahora bien, entre los éxitos alcanzados en el desarrollo de estos trabajos, figuran los métodos de preparación de amalgamas para el cerio y otros elementos de las tierras raras, métodos por demás simples y rápidos.

El método desarrollado consiste en realizar la electrólisis de una solución alcohólica de cloruro de cerio, mediante el uso de un cátodo de mercurio. La rapidez y la facilidad con que se preparan estas amalgamas representan un nuevo punto de partida en la preparación de cerio metálico.

lico y otros metales de las tierras raras.

La amalgama preparada por electrólisis es - posteriormente enriquecida en su contenido metálico hasta en un 15%. Lo anterior se logra mediante la destilación al vacío de la amalgama. - La amalgama concentrada mediante destilación al vacío es finalmente llevada a descomposición total mediante calentamiento en un horno a alta - temperatura; este horno debe estar equipado con un sistema de vacío. El metal obtenido de esta manera es un metal de alta pureza.

B.S. Hopkins y colaboradores realizaron un gran número de trabajos de este tipo, siendo -- ellos los investigadores mayormente interesados en obtener cerio y otros metales de las tierras raras mediante este método y para ello fijaron - una serie de factores que deben controlarse con el propósito de obtener buenos resultados, pues de estos factores depende la formación de la -- amalgama.

Factores que afectan la formación de la amalgama:

1.- SOLVENTE: Contrariamente a los reportes de los primeros investigadores que realizaron es te tipo de trabajos, la amalgama de cerio puede obtenerse por electrólisis de soluciones acuosas del tricloruro de cerio usando un cátodo de mercurio. Sin embargo, la formación de amalgama ba jo estas condiciones, va acompañada de la coprecipitación de grandes cantidades de material bási- co insoluble. Este precipitado es muy voluminoso y se deposita en la superficie del cátodo y resulta además difícil de separar de la amalgama.

El cambio a solventes no acuosos permitió -

do acético, alcoholes de cadena larga y piridina era mucho mayor que la resistividad del mismo cloruro en alcohol etílico, el cual debido a su comportamiento resultó ser el solvente más adecuado para la preparación de la amalgama.

2.- ELECTROLITO: La electrólisis del nitrato de cerio resultó en la reducción en el cátodo de mercurio, no observándose la formación de amalgama. Tanto el cloruro de cerio anhidro como el mono-hidratado resultaron buenos electrolitos para los objetivos fijados; una electrólisis demasiado prolongada provoca que haya una precipitación de material básico insoluble cuando se utiliza la sal parcialmente hidratada. Las sales monohidratadas forman soluciones que resultan mucho mejor conductoras que las sales anhidras, esto como consecuencia de la presencia de moléculas de agua en la estructura del cloruro monohidratado, con ello se evita que las soluciones de este electrolito se calienten demasiado durante la electrólisis. No obstante lo anterior, las soluciones de cloruro anhidro en alcohol etílico son mucho más empleadas, no sólo debido a su carácter conductor, sino que también la acción del solvente sobre la amalgama altamente reactiva se ve reducida a un mínimo.

3.- AGITACION: Se encontró que la agitación de las soluciones era necesaria especialmente cuando se desea obtener una amalgama de alta concentración; por otro lado, de esta forma se evita la formación de una capa de amalgama sólida, muy frecuentemente esponjosa, que de otra forma se extendería hacia el ánodo, y con lo cual en ausencia de agitación se provoca eventualmente un corto circuito en la celda. También se forma algo de sedimento en el cátodo, el cual constituye un contaminante de la amalgama. Se debe recalcar que la agitación impide estos efectos no-

civos, ya que se minimiza la tendencia hacia la precipitación excesiva de material básico insoluble mediante la prevención de concentraciones locales de iones cerca de los electrodos al mantener homogénea la solución, por lo que se refiere a concentración.

4.- TEMPERATURA: También se encontró necesario colocar la celda electrolítica en un baño de enfriamiento con el propósito de contrarrestar el efecto térmico debido a la resistencia de la solución alcohólica. Sin el baño de enfriamiento se observó que la temperatura de la solución se elevó incluso hasta el punto de ebullición del alcohol, lo que causa que la amalgama ya formada sufra una rápida descomposición.

5.- DENSIDAD DE CORRIENTE: El uso de una baja densidad de corriente (menor de 0.5 amper/cm²) proporciona el mejor resultado, aunque éstos también pueden ser buenos si se utilizan densidades de corriente mayores. La desventaja de utilizar una densidad de corriente más grande, es que provoca que en el cátodo ocurra una dispersión de mercurio y una rápida desintegración de la placa de platino.

6.- EFICIENCIAS DE CORRIENTE: En ningún caso la eficiencia de corriente es mayor de 12.5% y en general, siempre se lleva a cabo una descarga de hidrógeno en el cátodo de mercurio, mientras que en el ánodo evoluciona algo de cloro parte del cual, se disuelve en el electrolito. De esta manera la solución electrolizada contiene generalmente grandes cantidades de ácido clorhídrico al final del proceso.

PROPIEDADES DE LA AMALGAMA

La amalgama de cerio preparada electrolíticamente es de una consistencia líquida a pastosa conteniendo de 0.5 a 3.0% de metal en peso; en presencia de aire se descompone fácilmente, lo mismo ocurre en un medio húmedo, esto provoca pérdidas de metal con la consiguiente formación de hidróxido y carbonato básico. Por todo lo anteriormente señalado, la amalgama debe conservarse en una solución saturada del electrolito, en una atmósfera inerte o bien al vacío. Es importante mantener en estas condiciones el amalgama, pues es a partir de ella que se obtiene el cerio metálico.

PREPARACION DEL CERIO METALICO A PARTIR DE SU AMALGAMA

La concentración de la amalgama se efectúa mediante calentamiento del mismo a una temperatura de 235°C en un aparato de destilación acoplado a un sistema de vacío (el destilador debe estar construido totalmente de vidrio). Mediante el procedimiento arriba señalado, se produce la eliminación parcial del mercurio y la eventual formación de un sólido o bien de una masa polvosa, lográndose así también la formación de un concentrado de cerio de aproximadamente el 15% de peso en metal. Esta amalgama concentrada es introducida posteriormente a un horno provisto de un sistema de vacío. La amalgama se coloca dentro de un crisol, el cual a su vez se coloca dentro del horno e inmediatamente se procede a calentar hasta una temperatura de 1000°C. Mediante el calentamiento se promueve la descomposición térmica del amalgama, obteniéndose así el cerio metálico al procurar la eliminación total del mercurio. Una vez que el mercurio se elimi-

na en su totalidad el cerio metálico se funde, -
obteniéndose el producto final del proceso en --
forma de pequeños glóbulos metálicos. El hecho
de que el cerio así obtenido no contenga mercu--
rio, se observa al no existir óxido de mercurio
al contacto con el aire. (7), (11), (12), (13),
(14).

d) PURIFICACION DEL METAL POR DESTILACION

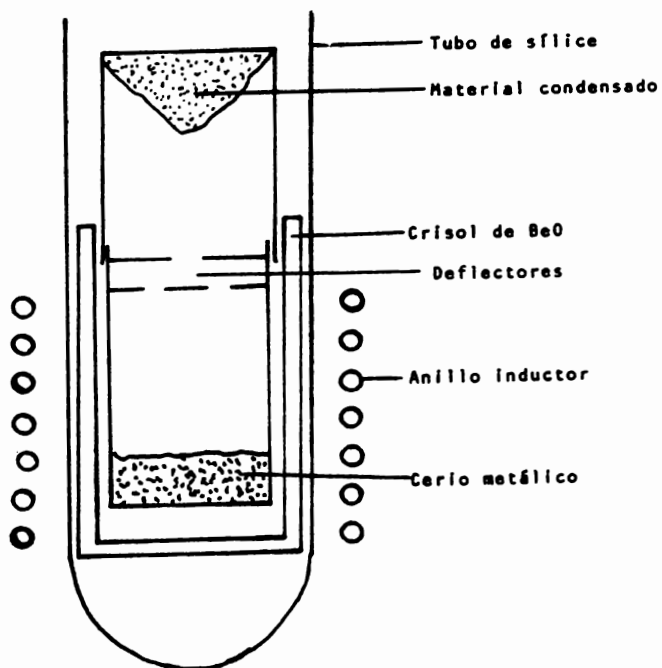
La presión de vapor de los metales de las tierras raras aumenta en relación al aumento del número atómico de esta manera, el Lantano y el cerio resultan ser los elementos menos volátiles de la serie de los lantanidos. El uso de la presión de vapor permite separar unos elementos de otros mediante la destilación; de igual manera esta propiedad se aprovecha para preparar estos metales, ejemplo de ello es la preparación del samario. La preparación del cerio metálico involucra una serie de materiales cuyas presiones de vapor hacen factible la destilación como medio de purificación del cerio metálico.

Así pues, el tantalio y el oxígeno son materiales que se pueden manejar de manera muy efectiva durante la purificación del cerio, ya que estos dos elementos se encuentran frecuentemente como impurezas de este último metal.

La destilación se ha practicado con gran éxito en todos los metales de las tierras raras. En el caso del cerio su baja presión de vapor no permite que éste sea colectado en el condensador del destilador, pero es también más fácil coleccionar sus impurezas. A continuación, se hace una breve descripción de este proceso.

El destilador se muestra en la figura VIII. El metal a purificar se coloca dentro del alambique y éste a su vez se coloca dentro del tubo de sílice de un horno de inducción. A este sistema se acopla un sistema de vacío así como una trampa de nitrógeno líquido. El vacío dentro del alambique debe de ser de por lo menos 10^{-5} mm Hg. Una vez listo el horno, se procede a calentar de manera intermitente para permitir que el sistema de vacío trabaje eficientemente.

FIGURA VIII
SISTEMA DE DESTILACION DEL METAL



La pureza del metal destilado es muy alta y el contenido de nitrógeno, oxígeno, e hidrógeno, así como el de tantalio, calcio, etc., no es mayor de 100 ppm. Resulta interesante notar que el calcio es muy volátil comparado con el cerio metálico, de tal manera que la totalidad del calcio abandona el sistema, ya que la temperatura utilizada en el proceso es muy alta con lo que se provoca que el calcio no pueda ser retenido en el condensador del sistema. (1), (7), (17).

e) CONCLUSIONES

A partir del análisis efectuado sobre los diferentes artículos y documentos presentados -- con el objeto de lograr la preparación del cerio metálico y otros metales de las tierras raras, se puede concluir que:

La pureza del metal depende de la pureza y la reactividad de los materiales utilizados en la preparación de estos metales, de igual forma depende de las condiciones bajo las cuales operan los sistemas de obtención de este grupo de metales. Sin embargo, si se consiguiese un mejor conocimiento de las propiedades de los metales y los compuestos de estos elementos se podría adquirir un mejor dominio de las técnicas de preparación de los mismos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.N. ZELIKMAN, O.E. KREIN, G.V. SAMSONOV. - (1966)
METALLURGY OF RARE METALS; 2d. Ed. ISRAEL - PROGRAM FOR SCIENTIFIC TRASLATIONS, JERUSALEM, ISRAEL.
- 2.- BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE
COMPILATIONS OF THE PROPERTIES OF THE RARE EARTH METALS AND COMPOUNDS; COLUMBUS, OHIO.
- 3.- C.H. HAMPEL. (1961)
RARE METALS HANDBOOK; 2d. Ed. REINHOLD PUBLISHERS CORPORATION.
NEW YORK, N.Y.
- 4.- F.H. SPEDDING, A.H. DANNE. (1961)
THE RARE EARTHS; JONH WILLEY AND SONS INC.
NEW YORK, N.Y.
- 5.- EDWARD S. DANNA. (1979)
TRATADO DE MINERALOGIA; 4a. Ed. COMPANIA - EDITORIAL CONTINENTAL, S.A.
MEXICO.
- 6.- E.H. KRAUS, W.F. HUNT, L.S. RAMSDELL. (1965)
MINERALOGIA; 5a. Ed. Mc-GRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.
NEW YORK, N.Y.
- 7.- M. BOUISSIERES, Mme. GAUME-MAHN, TROMBE. (1959)
NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE, TOMO VII, PREMIER FASSICULO. MASSON ET CIE. EDITEURS.
PARIS, FRANCE.

- 8.- ENRIQUE CALVET.
QUIMICA GENERAL APLICADA A LA INDUSTRIA CON
PRACTICAS DE LABORATORIO; TOMO II, QUIMICA
MINERAL ELEMENTOS O CUERPOS SIMPLES. 3a. -
Ed. SALVAT EDITORES, S.A.
MADRID, ESPAÑA.
- 9.- KIRK-OTHMER. (1970)
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; 2d. Ed.
VOL. 3. THE INTERSCIENCE ENCYCLOPEDIA INC.
NEW YORK, N.Y.
- 10.- SNELL-ETTRE.
ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMICAL ANALY--
SIS; VOL 9.
INTERSCIENCE PUBLISHERS A DIVISION OF JONH
WILLEY AND SONS INC.
NEW YORK, N.Y.
- 11.- B.S. HOPKINS; TRANS ELECTROCHEM SOC. 89,295
(1946).
- 12.- B.S. HOPKINS; TRANS ELECTROCHEM SOC. 66,135
(1934)
- 13.- B.S. HOPKINS; J. OF AM. CHEM. SOC. 56,303
(1934)
- 14.- B.S. HOPKINS; J. OF AM. CHEM. SOC. 53,1805
(1931)
- 15.- FELIX TROMBE; TRANS ELECTROCHEM SOC. 66,57
(1934)
- 16.- F.H. SPEDDING; J. OF AM. CHEM SOC. 74,2783
(1952)

- 17.- A.H. DANNE; METALLOTHERMIC PREPARATION OF RARE EARTH METALS.
Ames Laboratory, USAEC, and Iowa State University, Ames, Iowa.
- 18.- E. MORRICE and R.G. KNICKERBOCKER; RARE -- EARTH ELECTROLITIC METALS.
Reno Metallurgy Research Center, Region II, Bureau of Mines, U.S. Reno, Nevada.
- 19.- B. PORTER, E.S. SHEDD, R.G. KNICKERBOCKER.
U.S. BUREAU OF MINES, Reno, Nevada; JOURNAL OF METALS. 12,798, (1960)
- 20.- ANDRADE CARAVEO RUTH VIRGINIA; TESIS 1975.
- 21.- CHAVEZ CARRILLO MYRNA; TESIS 1975.
- 22.- RINCON GUARNEROS JUAN; TESIS 1975.