

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 658**

51 Int. Cl.:

**C22B 5/04** (2006.01)

**C22B 34/00** (2006.01)

**C22B 34/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/GB2013/052719**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060766**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13783367 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2909350**

54 Título: **Método mejorado para la producción de metales**

30 Prioridad:

**17.10.2012 GB 201218675**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.10.2018**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF BRADFORD  
Richmond Road  
Bradford, Yorkshire BD7 1DP, GB**

72 Inventor/es:

**KUMARI, JEYA y  
PATEL, RAJ**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 687 658 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método mejorado para la producción de metales

## 5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método nuevo y mejorado para la producción de metales. Más específicamente, el método facilita la preparación de metales de alta pureza, especialmente metales de transición y de tierras raras, a partir de sus óxidos mediante una técnica reductora simple que evita el procesamiento difícil, lento y con gran consumo de energía de la técnica anterior y las desventajas asociadas con el uso y producción de sustancias corrosivas y volátiles.

Antecedentes de la invención

15 La producción de metales, tales como los metales de transición y de tierras raras, siempre ha presentado varios desafíos técnicos. Con referencia específica a un metal de transición particularmente útil, el titanio es el noveno elemento más abundante y posee propiedades únicas y deseables, tales como alto punto de fusión, alta resistencia a la corrosión y la capacidad de formar aleaciones ligeras, pero no se ha usado ampliamente debido a sus costos de producción. El dióxido de titanio, que se usa ampliamente como pigmento blanco en pinturas, está fácilmente disponible en la corteza terrestre, pero la separación de titanio metálico del oxígeno en dióxido de titanio ha presentado tradicionalmente varios desafíos, en términos de tiempo y requerimientos de energía y dificultades de manejo asociado con reactivos y subproductos corrosivos y volátiles.

25 Típicamente, la extracción de metales altamente reactivos requiere el uso de métodos de electrólisis costosos<sup>1-15</sup>. Los procesos más comúnmente usados para la producción de titanio, sin embargo, son procesos reductivos. El proceso de Kroll usa ilmenita o rutilo como material de partida y este se somete a carbocloración para obtener tetracloruro de titanio, que después se reduce con el uso de magnesio metálico. El cloruro de magnesio así obtenido se separa por destilación. Sin embargo, este proceso lleva mucho tiempo y tarda varios días en completarse. El proceso de Hunter es similar al proceso de Kroll, pero usa sodio en lugar de magnesio para la reducción del tetracloruro de titanio. El proceso FFC, que se desarrolló en la Universidad de Cambridge, también consume mucho tiempo e implica la reducción de gránulos de dióxido de titanio en un baño de cloruro de calcio fundido. Sin embargo, a pesar del extenso trabajo de desarrollo durante un período de años, este proceso aún no logra la eliminación completa de la capa de óxido<sup>16,17</sup>.

35 Los esfuerzos de investigación largos y alternativos tampoco han podido llegar a una ruta de producción más barata. Varios investigadores, por ejemplo, han intentado la electrodeposición de titanio a partir de soluciones iónicas, pero han enfrentado dificultades para eliminar los iones de titanio multivalentes y los productos de dendritas altamente reactivos.<sup>4-B</sup>

40 Los procesos reductores para la fabricación de titanio metálico a partir del dióxido de titanio típicamente encuentran dificultades asociadas con la presencia de varios óxidos inferiores o fases Magnéli en el TiO<sub>2</sub>, ya que el titanio puede existir en varios estados de oxidación que hacen que la reducción sea más complicada y difícil. Los presentes inventores, sin embargo, han abordado con éxito este problema y han reducido efectivamente todos los estados de oxidación inferiores del titanio, permitiendo de este modo la producción de titanio metálico de muy alta pureza.

45 Específicamente, los inventores han examinado la desoxidación directa del dióxido de titanio usando metal calcio para producir titanio metálico y han proporcionado un proceso que es simple y rápido cuando se compara con métodos convencionales y facilita la producción de titanio metálico libre de impureza de oxígeno al tiempo que permite reducciones masivas en los costes de producción. Se ha encontrado que el enfoque desarrollado es aplicable a la producción de una amplia gama de otros metales, más particularmente otros metales de transición y de tierras raras.

50 Won C W y otros, "Titanium powder prepared by a rapid exothermic reaction", Chemical Engineering Journal, Elsevier Sequoia, Lausanne, CH, Vol. 157, No. 1, 15 de febrero de 2010 (2010-02-15), páginas 270-275, XP026883048, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2009.12.030 se refiere a la preparación de polvo de titanio.

55 WO 2006/089222A2 se refiere a un proceso para producir metales, aleaciones metálicas y compuestos metálicos no en polvo en gran volumen con un mínimo de subproductos.

Breve descripción de la invención

60 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para la producción de metales, dicho método comprende las etapas de:

- 65 (a) mezclar un óxido del metal en un receptáculo con un agente reductor que comprende un metal del Grupo II o un hidruro del mismo en presencia de agua y/o un disolvente orgánico;  
 (b) calentar la mezcla de un óxido del metal y un agente reductor;  
 (c) lixiviar el material resultante con agua; y  
 (d) lavar el material lixiviado con un ácido acuoso diluido.

Típicamente, el metal es un metal de transición o un metal de tierras raras y el óxido del metal es un óxido de un metal de transición o un óxido de un metal de tierras raras.

5 Más comúnmente, el metal es un metal de transición, ejemplos de estos incluyen titanio, tantalio, niobio, hafnio y circonio, y los óxidos adecuados de los metales pueden seleccionarse, por ejemplo, entre dióxido de titanio, pentóxido de tantalio, pentóxido de niobio, dióxido de hafnio y dióxido de circonio.

10 El proceso de calentamiento se lleva a cabo típicamente en una cámara u horno. Una temperatura de reacción particularmente adecuada está en la región de 750 a 1100°C, típicamente de 800° a 1000°C, por ejemplo, aproximadamente 900 °C y el tratamiento térmico se puede llevar a cabo típicamente durante un período de 2 a 8 horas, lo más adecuadamente aproximadamente 3 a 7 horas, por ejemplo, aproximadamente 5 horas. Una presión de 0 a 10<sup>-3</sup> mbar puede ser empleada adecuadamente. El agente reductor se selecciona de manera óptima de calcio o magnesio o los hidruros de calcio y magnesio. El óxido metálico y el agente reductor se mezclan juntos en presencia de agua o un disolvente orgánico y, en ciertas modalidades de la invención, la mezcla resultante se seca al vacío antes de la reducción.

15 Con el propósito de mezclar, puede usarse cualquier disolvente orgánico, incluidos, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, alcanos o cicloalcanos. Los ejemplos específicos de disolventes incluyen metanol, etanol, butanol, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, etilenglicol, glicerol, propilenglicol, alcohol amílico, alcohol cetílico, sorbitol, ciclohexano-1,2,3,4,5,6-hexol, mentol, formaldehído, acetaldehído, cinamaldehído, glucosa, fructosa, acetofenona, benzofenona, acetona, acetil acetona, ciclopropanona, metil vinil cetona, ciclobutanona, dimetil éter, dietil éter, dioxano, tetrahidrofurano, anisol, éteres corona, acetato de butilo, lactonas, hexano y ciclohexano.

20 La relación másica de óxido metálico a agente reductor está típicamente en el intervalo de 1:10 a 10:1, más típicamente de 1:5 a 4:1.

El tratamiento de lixiviación posterior con agua después de la reducción puede realizarse convenientemente a temperatura ambiente, típicamente entre 15 y 30°C, generalmente durante entre 30 minutos y 3 horas.

30 El lavado del material lixiviado se lleva a cabo con el uso de ácidos minerales acuosos diluidos, que incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o nítrico. Los ácidos generalmente se usan en concentraciones de entre 0.01 y 3M. El lavado se realiza típicamente a temperatura ambiente, típicamente entre 15 y 30 °C. Un ácido particularmente adecuado para el tratamiento de lixiviación en el caso de titanio metálico es ácido clorhídrico de 0.01 a 0.05 M, y el metal se obtiene generalmente con una pureza de aproximadamente 98.5 – 99.1%.

35 Por lo tanto, el método implica la reducción directa de los óxidos de metales con metales del Grupo II o sus hidruros que se seleccionan óptimamente de calcio, magnesio, hidruro de calcio e hidruro de magnesio y el proceso reductor implica la eliminación completa de los iones de oxígeno del óxido metálico, por ejemplo, dióxido de titanio. El tiempo necesario para completar la reducción es mucho menor que para los métodos de la técnica anterior, y el proceso tiene una huella de carbono mucho menor que los procesos conocidos y, como consecuencia, es más sostenible, respetuoso con el medio ambiente y conveniente para las industrias.

40 El presente método también es ventajoso ya que implica un proceso directo de reducción del estado sólido que, particularmente en el caso del titanio, produce metal sólido (esponja) de alta pureza mediante la eliminación completa de la capa de óxido del óxido metálico. En contraste, la mayoría de los métodos de la técnica anterior producen titanio líquido.

Breve descripción de los dibujos

45 Las modalidades de la invención se describen a continuación con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:

50 La Figura 1 (a) es el patrón de XRF de titanio preparado de acuerdo con el método de la invención;  
 La Figura 1 (b) es el patrón de XRF de una muestra de titanio estándar;  
 La Figura 2 (a) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente del polvo de TiO<sub>2</sub> usado para la reducción de acuerdo con el método de la invención;  
 55 La Figura 2 (b) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de titanio metálico obtenido después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método de la invención;  
 La Figura 2 (c) es una micrografía SEM (a ampliaciones alta y baja) y el espectro EDX correspondiente de titanio metálico obtenido después de la reducción y lixiviación de acuerdo con el método de la invención;  
 La Figura 3 (a) es un patrón de XRD de metal de titanio producido después de reducción y lixiviación de acuerdo con el método de la invención;  
 60 La Figura 3 (b) es un patrón de XRD de dióxido de titanio usado para la reducción de acuerdo con el método de la invención;  
 La Figura 4 (a) es un espectro de Raman de polvo de dióxido de titanio (forma anatasa);  
 La Figura 4 (b) es un espectro de Raman de titanio metálico producido después de reducción y lixiviación de acuerdo con el método de la invención;  
 65

La Figura 5 es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de  $\text{TiO}_2$  reducido obtenido después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método de escalado de la invención;

La Figura 6 es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de la esponja de titanio obtenida después de lixiviar el  $\text{TiO}_2$  reducido obtenido a partir del método de escalado de la invención;

5 La Figura 7 (a) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de polvo de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  usado para la reducción de acuerdo con el método de la invención;

La Figura 7 (b) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  reducido obtenido después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método de la invención;

La Figura 8 es un mapa EDX elemental de la muestra de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  reducido;

10 La Figura 9 es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de la esponja del metal tantalio obtenida después de lixiviar  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  reducido;

La Figura 10 es un mapa EDX elemental de la esponja de metal de tantalio;

La Figura 11 (a) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de polvo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  usado para la reducción de acuerdo con el método de la invención;

15 La Figura 11 (b) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reducido obtenido después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método de la invención;

La Figura 12 es un mapa EDX elemental de la muestra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reducido;

La Figura 13 es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de la esponja de metal niobio obtenida después de lixiviar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reducido; y

20 La Figura 14 es un mapa elemental de EDX de la esponja de metal de niobio;

La Figura 15 (a) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de polvo de  $\text{HfO}_2$  usado para la reducción de acuerdo con el método de la invención;

La Figura 15 (b) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de  $\text{HfO}_2$  reducido obtenido después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método de la invención;

25 La Figura 16 es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de la esponja de hafnio obtenida después de la lixiviación  $\text{HfO}_2$  reducido;

La Figura 17 (a) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de polvo de  $\text{ZrO}_2$  usado para la reducción de acuerdo con el método de la invención;

La Figura 17 (b) es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de  $\text{ZrO}_2$  reducido obtenido después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método de la invención;

30 La Figura 18 es un mapa EDX elemental de los elementos presentes en la muestra de  $\text{ZrO}_2$  reducido;

La Figura 19 es una micrografía SEM y el espectro EDX correspondiente de la muestra de óxido de zirconio obtenida después de lixiviar el  $\text{ZrO}_2$  reducido; y

La Figura 20 es un mapa elemental de EDX de los elementos presentes en el óxido de zirconio reducido y lixiviado.

### 35 Descripción de la invención

La presente invención proporciona un proceso para la producción de un metal como se definió anteriormente. El proceso es particularmente adecuado para la producción de metales de transición, tales como metales de titanio, tantalio, niobio, hafnio y zirconio, y de metales de tierras raras.

40

En el caso del titanio, el proceso comprende típicamente las etapas de mezclar dióxido de titanio con un agente reductor que comprende un metal del Grupo II o un hidruro del mismo en presencia de agua y/o un disolvente orgánico, secar la mezcla al vacío, calentar la mezcla secada a una temperatura en la región de 750 a 1100 °C durante un período de 2 a 8 horas mientras se mantienen las condiciones de presión parcial de 0 a  $10^{-3}$  mbar, y tratar el material resultante con un licor ácido acuoso.

45

Por lo tanto, en un procedimiento experimental típico, se mezclaron aproximadamente de 1 a 10 g de dióxido de titanio (anatasa, disponible de VWR International) con aproximadamente 0,5 a 50 g de hidruro metálico o de calcio o magnesio de calcio o magnesio o hidruro de magnesio usando agua o cualquier disolvente orgánico (por ejemplo, alcoholes, cetonas, éteres, hexano o ciclohexano) para ayudar en el proceso de mezcla. La mezcla resultante se secó al vacío, se transfirió a un bote reductor y se cargó en un horno. La reducción se llevó a cabo a 900 °C a baja presión (0 a  $10^{-3}$  mbar) durante 5 horas. El contenido del bote reductor se sacó del horno, se lixivió con agua y después se lavó con ácido clorhídrico 0,05 M. La muestra resultante después de la lixiviación y el lavado se secó y se analizó para obtener el porcentaje del valor de pureza para el metal de titanio que se formó.

50

55

Los detalles del análisis cuantitativo de cuatro muestras de titanio preparadas de acuerdo con el método de la invención se muestran en la Tabla 1. Cabe señalar que el tiempo de lixiviación aplicado en el caso de la Muestra 2 fue insuficiente, lo que dio como resultado un nivel más elevado de calcio residual y, por lo tanto, enfatizó la naturaleza esencial de esta etapa del proceso.

60

Tabla 1 Análisis de muestras de titanio preparadas de acuerdo con la invención

Constituyentes	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Titanio	98.78%	96.96%	98.46%	99.1
Calcio	0.70%	2.3%	1.54%	0.90%
Aluminio	0.52%			

Se realizaron pruebas analíticas adicionales en muestras de titanio metálico preparadas de acuerdo con el método reivindicado, las técnicas involucradas fueron fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de Raman. Los resultados de estos estudios serán ahora discutidos con referencia a las Figuras 1-4 adjuntas.

Por lo tanto, las Figuras 1(a) y 1(b) muestran los patrones de análisis de XRF para una muestra de titanio metálico producido de acuerdo con el método de la invención y para una muestra de referencia de titanio metálico estándar, y se puede ver que el patrón de XRF para el titanio metálico producido por el método reivindicado es casi idéntico al de la muestra de referencia de titanio, aunque con algunas trazas de impurezas.

A partir del análisis de XRF está claro que ambos espectros son casi idénticos y, por lo tanto, el valor de pureza indicado por EDX está en concordancia con el obtenido por el análisis cuantitativo (> 98%). Además, se observa un pequeño pico de titanio a 9.04 eV, lo que indica que el metal producido por el método reivindicado es puro. Este pico se produce como resultado de la excitación de los electrones en las órbitas internas.

Se llevaron a cabo más estudios de caracterización usando SEM y EDX y los resultados de estos estudios se muestran en las Figuras 2(a), 2(b) y 2(c), que presentan datos con respecto a una muestra de dióxido de titanio utilizada para el proceso de reducción, una muestra de metal de titanio obtenida después de 5 horas de reducción de acuerdo con el método reivindicado, y una muestra de titanio metálico obtenida después de la reducción y la lixiviación de acuerdo con el método reivindicado. Los informes de análisis derivados correspondientes relacionados con tres de estas muestras se muestran en las Tablas 2, 3 y 4.

Tabla 2 Datos analíticos para la Muestra de TiO<sub>2</sub> representada en la Figura 2(a)

Elemento	% en peso	% atómico
OK	68.13	79.26
TiK	53.37	20.74
Totales	121.50	

Tabla 3 Datos analíticos para la muestra reducida de dióxido de titanio representada en la Figura 2(b)

Elemento	% en peso	% atómico
OK	7.33	49.90
CaK	5.91	16.06
TiK	14.97	34.03
Totales	28.21	

Tabla 4 Datos analíticos para la muestra de titanio preparada (después de la reducción y la lixiviación) representada en la Figura 2(c)

Elemento	% en peso	% atómico
CaK	0.43	0.90
TiK	57.16	99.10
Totales	57.59	

A partir de estos estudios, se observa que la muestra de TiO<sub>2</sub> original contenía 20.74% de titanio y 79.26% de oxígeno y, después de la reducción, se encontró que en la muestra estaba presente 34.0% de titanio y 49.0% de oxígeno. Después de la lixiviación, se encontró que en la muestra estaba presente 99.10% de titanio sin presencia de pico de oxígeno. Esto indica que todo el oxígeno se había eliminado del dióxido de titanio. En la Figura 2(b), la formación de nódulos de titanio (puntos brillantes) en la matriz de óxido de calcio (áreas grises) se observa claramente en la micrografía SEM y la intensidad del pico de titanio se puede ver en el espectro EDX.

A partir de estos resultados experimentales, es evidente que el método descrito proporciona una ruta nueva y alternativa para la producción de Ti metálico que es capaz de eliminar todo el oxígeno del TiO<sub>2</sub>, y el método reivindicado es aplicable a la reducción de otros óxidos metálicos y puede encontrar una aplicación generalizada en muchas industrias.

Pasando a las Figuras 3(a) y 3(b), estas muestran respectivamente los patrones de XRD obtenidos para el titanio metálico producido después de la reducción y lixiviación del dióxido de titanio de acuerdo con el método de la invención, y del material de partida de dióxido de titanio usado en la reducción. Al analizar el patrón de difracción, se encuentra que toda la fase de óxido de titanio se ha transformado por completo a la fase de titanio metálico. El dióxido de titanio corresponde a la forma anatasa que se usa para el estudio. En la Figura 3 (a), todos los valores  $d$  correspondientes al titanio metálico pueden apreciarse sin evidencia de la presencia de óxidos inferiores de titanio,  $d$  es la distancia entre capas atómicas en un cristal, o el espaciado entre los planos en una red atómica. Por lo tanto, se considera que el metal formado está en estado puro, que es la fase de  $\alpha$ -titanio, lo que proporciona una confirmación adicional de los datos de análisis cuantitativos adquiridos por medio de XRF y SEM-EDX.

Los resultados obtenidos de la espectroscopía de Raman se muestran en las Figuras 4(a) y 4(b). Para que una molécula sea activa en Raman, es decir, polarizada, debe exhibir vibraciones o rotaciones. El dióxido de titanio es activo en Raman ya que puede exhibir vibraciones o rotaciones debido a los enlaces O-Ti-O o Ti-O. Estas características se identifican por los picos que se muestran en la Figura 4(a), y los datos espectrales confirman que el dióxido de titanio usado fue anatasa. El metal obtenido después de la reducción y la lixiviación se sometió a análisis espectral de Raman y los resultados se muestran en la Figura 4(b). No se obtuvo un espectro de Raman bien definido a partir de esta muestra, lo que indica que el material está en forma de metal puro y confirma los hallazgos anteriores. Teóricamente, los metales no pueden polarizarse debido a que la luz incidente que cae sobre el metal se refleja y, como resultado, no se producen vibraciones o rotaciones en la red cristalina.

Por lo tanto, el método de la presente invención proporciona un proceso directo de reducción en estado sólido que produce un metal sólido de alta pureza mediante la eliminación completa de la capa de óxido del óxido metálico. El tiempo necesario para completar el proceso es mucho menor que para los métodos de la técnica anterior y el proceso también es más sostenible y amigable con el medio ambiente que los procesos conocidos.

A la luz del aislamiento exitoso de la esponja de titanio de pureza ultra alta (3.6 g) a partir del polvo de dióxido de titanio (anatasa) por el método descrito anteriormente, el proceso se llevó a cabo posteriormente en una escala mayor. Aproximadamente 50 g de anatasa (TiO<sub>2</sub>, obtenido de VWR International) se mezcló con metal calcio en proporciones estequiométricas en un crisol de metal cilíndrico en presencia de un disolvente, tal como acetona. La muestra se secó y se transfirió después a un horno de vacío. Después de 5 horas de reducción, el horno se enfrió y la muestra se transfirió a un vaso de precipitados y se lixivió con ácido clorhídrico 0.05 M (HCl) para eliminar el óxido de calcio producido durante la reducción; para completar esta eliminación, se llevó a cabo una lixiviación repetida empleando una nueva solución de lixiviación. La muestra obtenida después de la reducción y la lixiviación se secó en un horno antes del análisis.

La anatasa (TiO<sub>2</sub>) usado para este proceso fue la misma muestra que se describió anteriormente, obtenida de VWR International, y tenía la misma especificación que se detalló anteriormente. Después de la reducción, se encontró que la composición de la anatasa reducida era como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5 Composición química del dióxido de titanio reducido

Constituyentes	Composición %
Oxígeno	15.63
Calcio	2.61
Sodio	0.43
Titanio	81.32

El material reducido que tiene la composición anterior se lixivió varias veces en HCl 0.05 M para eliminar el óxido de calcio de la muestra. Después de lixiviar, el material se filtró y finalmente se lavó con acetona y se secó en un horno. La muestra seca se analizó para determinar el contenido de titanio y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Composición química del dióxido de titanio reducido y lixiviado

Constituyentes	Composición %
Titanio	98.72
Hierro	0.83
Calcio	0.45

Se realizaron pruebas analíticas en muestras de dióxido de titanio, después de la reducción y antes y después de la lixiviación, las técnicas involucradas fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los resultados de estos estudios se ilustran en las figuras adjuntas.

Así, la Figura 5 muestra los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra de dióxido de titanio después de la reducción de acuerdo con el método de la invención, mientras que los resultados correspondientes de los estudios llevados a cabo sobre la muestra de dióxido de titanio reducida después de la lixiviación de acuerdo con método de la invención se muestran en la Figura 6.

Por lo tanto, nuevamente es evidente que la esponja de titanio de pureza ultra alta puede producirse a partir de anatasa (TiO<sub>2</sub>) y, en este método de escalado, los 50 g de TiO<sub>2</sub> usados para la reducción producida alrededor de 35 g de esponja de titanio.

El presente método es particularmente ventajoso cuando se aplica a la producción de titanio metálico a partir de dióxido de titanio y ofrece oportunidades comerciales particularmente atractivas a este respecto. El titanio se usa ampliamente en aplicaciones de aviación, automotrices y médicas, así como en otros sectores de nicho tales como intercambiadores de calor, aplicaciones de defensa, implantes médicos, equipos deportivos y extracción de petróleo en alta mar. Aviones como el Airbus A380 y el Boeing 787, por ejemplo, tienen un contenido de Ti de 9% (75 toneladas) y 14% (150 toneladas), respectivamente. En la industria automotriz, el uso de titanio ha resultado en una disminución en el consumo de combustible de aproximadamente de 10% y esto, a su vez, reduce las emisiones de residuos.

En 2009, la cantidad total de titanio usado en todo el mundo en la industria del automóvil fue de aproximadamente 3000 toneladas; se espera que esta cantidad aumente año tras año. En la industria nuclear, el uso de titanio está aumentando (500-600 toneladas) año tras año, mientras que las plantas de desalinización de agua de mar están construidas principalmente de titanio. En las regiones costeras cálidas, como en el Medio Oriente, existe una demanda creciente de estas plantas. Para una producción diaria de 240 000-270 000 metros cúbicos de agua, la planta requeriría alrededor de 70 toneladas métricas de titanio.

Por lo tanto, es evidente que el mercado potencial para el titanio es enorme y está en constante crecimiento, y la disponibilidad de titanio metálico "más barato" ayudará a enfrentar los crecientes desafíos en la fabricación.

El tantalio se usa en aplicaciones de alta temperatura, especialmente en motores de aeronaves, dispositivos eléctricos como condensadores, implantes quirúrgicos y manipulación de químicos corrosivos. Resiste la corrosión y es inmune al ataque químico. También se usa en condensadores y tubos en circuitos electrónicos.

El tantalio metálico puede prepararse de acuerdo con el método de la invención mediante la reducción de pentóxido de tantalio (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) En un procedimiento típico, aproximadamente 5 g de pentóxido de tantalio (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se mezclaron con calcio en una relación estequiométrica en un bote. La mezcla se mezcló con un disolvente y después se secó. La muestra seca se transfirió a un horno de reducción y se aplicó un vacío. Después de 5 horas de reducción, el horno se enfrió y la muestra se lixivió con ácido clorhídrico 0.05 M (HCl) durante 2 horas para eliminar el óxido de calcio producido durante la reducción. El material reducido y lixiviado se filtró y se secó en un horno antes del análisis.

Se encontró que el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usado para la reducción inicialmente comprendía 82% de tantalio y 17.36% de oxígeno. Después de la reducción, se encontró que la constitución era como se muestra en la Tabla 7.

5 Tabla 7 Composición química del pentóxido de tantalio reducido

Constituyentes	Composición %
Oxígeno	22
Sodio	0.298
Azufre	0.27
Calcio	30.96
Itrio	2.32
Tantalio	40.83
Tungsteno	3.52

El material reducido que tiene la composición anterior se lixivió en HCl 0.05 M durante 2 horas. Después de lixiviar, el material se filtró y finalmente se lavó con acetona y se secó en un horno. La muestra seca se analizó para determinar el contenido de tantalio y los resultados se muestran en la Tabla 8.

25 Tabla 8 Composición química del pentóxido de tantalio reducido y lixiviado

Constituyentes	Composición %
Tantalio	95.6
Oxígeno	4.1

35 Se realizaron pruebas analíticas en muestras de pentóxido de tántalo, antes y después de la reducción y lixiviación, las técnicas involucradas fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los resultados de estos estudios se analizarán ahora con referencia a las figuras adjuntas.

40 Por lo tanto, las Figuras 7(a) y 7(b) muestran los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra de pentóxido de tantalio antes y después de la reducción de acuerdo con el método de la invención. En la micrografía de la muestra reducida, las áreas más brillantes se atribuyen al tantalio reducido, mientras que la parte de aspecto gris es la fase de óxido de calcio; aquí también parece que el óxido de calcio forma una matriz receptora para el tantalio reducido.

45 La Figura 8 es el mapa EDX elemental de la muestra de pentóxido reducido, que muestra la distribución de cada elemento mostrado en la muestra microografiada.

50 Los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo sobre la muestra de pentóxido de tantalio reducido después de la lixiviación de acuerdo con el método de la invención se muestran en la Figura 9 y es evidente por la micrografía SEM que, durante la lixiviación, se eliminan la mayoría de las impurezas, dejando atrás tantalio muy puro. Se aprecia que el tamaño de partícula de la esponja ha crecido considerablemente. El espectro EDX correspondiente muestra la presencia de oxígeno adsorbido en el sistema que, en el análisis, resultó ser inferior a 5%.

El mapa EDX elemental de la esponja de tantalio se muestra en la Figura 10, y esto muestra la presencia de oxígeno adsorbido disperso por toda la muestra.

55 Por lo tanto, como en el caso de la producción de titanio a partir de dióxido de titanio, es evidente que el pentóxido de tantalio se puede reducir eficientemente a tantalio metálico en presencia de calcio, de acuerdo con el método de la invención.

60 El niobio se usa para la producción de aleaciones resistentes a altas temperaturas y acero inoxidable especial. Pequeñas cantidades de niobio imparten mayor resistencia a otros metales, especialmente aquellos que están expuestos a bajas temperaturas. En consecuencia, se usa en aplicaciones tales como reactores nucleares, jets, misiles, herramientas de corte, tuberías, súper imanes y varillas de soldadura. Las aleaciones de niobio-estaño y niobio-titanio se usan como cables para imanes superconductores capaces de producir campos magnéticos extremadamente fuertes, mientras que el niobio en su forma pura se usa para hacer estructuras aceleradoras superconductoras para aceleradores de partículas. Las aleaciones de niobio se usan en implantes quirúrgicos porque no reaccionan con el tejido humano.

5 El niobio metálico también se puede preparar de acuerdo con el método de la invención mediante la reducción de pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). En un procedimiento típico, aproximadamente 5 g de pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) se mezclaron con calcio en una relación estequiométrica en un bote. La mezcla se mezcló con un disolvente y después se secó. La muestra seca se transfirió a un horno de reducción y se aplicó un vacío. Después de 5 horas de reducción, el horno se enfrió y la muestra se lixivió con ácido clorhídrico 0.05 M (HCl) durante 2 horas para eliminar el óxido de calcio producido durante la reducción. El material reducido y lixiviado se filtró y se secó en un horno antes del análisis.

10 Se encontró que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  usado para la reducción inicialmente comprendía 60% de niobio, 38.5% de oxígeno y 1.7% de sodio. Después de la reducción, se encontró que la constitución era como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9 Composición química del pentóxido de niobio reducido

Constituyentes	Composición %
Oxígeno	22.68
Calcio	39.75
Niobio	37.5

20 El material reducido que tiene la composición anterior se lixivió en HCl 0.05 M durante 2 horas. Después de lixiviar, el material se filtró y finalmente se lavó con acetona y se secó en un horno. La muestra seca se analizó para determinar el contenido de niobio y los resultados se muestran en la Tabla 10.

25 Tabla 10 Composición química del pentóxido de niobio reducido y lixiviado

Constituyentes	Composición %
Niobio	94.07
Oxígeno	5.56
Calcio	0.37

35 Se realizaron pruebas analíticas en muestras de pentóxido de niobio, antes y después de la reducción y lixiviación, las técnicas involucradas fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los resultados de estos estudios se analizarán ahora con referencia a las figuras adjuntas.

40 Por lo tanto, las Figuras 11(a) y 11(b) muestran los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra de pentóxido de niobio antes y después de la reducción de acuerdo con el método de la invención. En la micrografía de la muestra reducida, las áreas más brillantes se atribuyen a la reducción del niobio, mientras que la parte de aspecto gris es la fase de óxido de calcio; aquí también parece que el óxido de calcio forma una matriz receptora para el niobio reducido.

45 La Figura 12 es el mapa EDX elemental de la muestra de pentóxido reducido, que muestra la distribución de cada elemento mostrado en la muestra microografiada.

50 Los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra reducida de pentóxido de niobio después de la lixiviación de acuerdo con el método de la invención se muestran en la Figura 13 y es evidente por la micrografía SEM que, durante la lixiviación, se elimina la mayoría de las impurezas, dejando atrás el niobio altamente puro. Se aprecia que el tamaño de partícula de la esponja ha crecido considerablemente. El espectro de EDX correspondiente muestra la presencia de calcio y oxígeno en el sistema, lo que proporciona evidencia de que la reacción aún no está completa. En el análisis, se encontró que el contenido de oxígeno era de alrededor de 5% y el contenido de calcio era de 0.2%.

55 El mapa EDX elemental de la esponja de niobio se muestra en la Figura 14, y esto muestra la presencia de oxígeno y calcio dispersos en toda la muestra.

60 Por lo tanto, como en el caso de la producción de titanio a partir de dióxido de titanio y la producción de tantalio a partir de pentóxido de tantalio, es evidente que el pentóxido de niobio puede reducirse eficientemente a niobio metálico en presencia de calcio, de acuerdo con el método de la invención. Sin embargo, es necesario optimizar la temperatura y el tiempo de reducción para producir metal puro ultra alto a partir del óxido.

65 El hafnio es un metal dúctil. Sus propiedades están influenciadas por las impurezas del circonio, y el hafnio y el circonio son muy difíciles de separar. El hafnio tiene una buena sección transversal de absorción para los neutrones térmicos (casi

600 veces más que el del circonio) y también tiene excelentes propiedades mecánicas y es extremadamente resistente a la corrosión. Se usa en reactores nucleares como barras de control.

El metal de hafnio también se puede preparar de acuerdo con el método de la invención mediante la reducción del dióxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ). En un procedimiento típico, aproximadamente 5 g de dióxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) se mezcló con calcio en una relación estequiométrica en un bote. La mezcla se mezcló con un disolvente y después se secó. La muestra seca se transfirió a un horno de reducción y se aplicó un vacío. Después de 5 horas de reducción, el horno se enfrió y la muestra se lixivió con ácido clorhídrico (HCl) 0.05 M durante 2 horas para eliminar el óxido de calcio producido durante la reducción. El material reducido y lixiviado se filtró y se secó en un horno antes del análisis.

Se encontró que el  $\text{HfO}_2$  usado para la reducción inicialmente comprendía 66.28% de hafnio, 31.18% de oxígeno y 0.73% de sodio. Después de la reducción, se encontró que la constitución era como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11 Composición química del dióxido de hafnio reducido

Constituyentes	Composición %
Oxígeno	15.48
Calcio	10.78
Rubidio	2.07
Hafnio	68.25
Renio	2.14
Osmio	1.25

El material reducido que tiene la composición anterior se lixivió en HCl 0.05 M durante 2 horas. Después de lixiviar, el material se filtró y finalmente se lavó con acetona y se secó en un horno. La muestra seca se analizó para determinar el contenido de hafnio y los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12 Composición química del dióxido de hafnio reducido y lixiviado

Constituyentes	Composición %
Hafnio	80.17
Oxígeno	10.58
Calcio	8.1
Osmio	1.12

Se realizaron pruebas analíticas en muestras de dióxido de hafnio, antes y después de la reducción y lixiviación, las técnicas involucradas fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los resultados de estos estudios se analizarán ahora con referencia a las figuras adjuntas.

Por lo tanto, las Figuras 15(a) y 15(b) muestran los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra de dióxido de hafnio antes y después de la reducción de acuerdo con el método de la invención. En la micrografía de la muestra reducida, no se identificó una separación clara entre la fase reducida de hafnio y la fase cálcica. Parece como si la reacción de reducción no se hubiera completado ya que el EDX muestra claramente la presencia de calcio y oxígeno. La micrografía ilustra una dispersión uniforme sin áreas claras ni grises.

Los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra reducida de dióxido de hafnio después de la lixiviación de acuerdo con el método de la invención se muestran en la Figura 16 y es evidente por los resultados que el dióxido de hafnio requiere uno o ambos de un tiempo mayor o temperatura mayor para lograr una reducción completa.

Parece, por lo tanto, que la producción de hafnio a partir de dióxido de hafnio puede lograrse con éxito después de otros estudios de optimización dirigidos a la producción y aislamiento de metal de pureza ultra alta.

El circonio es un metal lustroso de color blanco grisáceo que se usa en aleaciones tales como zircalloy, que tiene una aplicación particular en el campo nuclear, ya que no absorbe fácilmente los neutrones. También se usa en convertidores catalíticos y ladrillos de hornos.

El circonio metálico también puede prepararse de acuerdo con el método de la invención mediante la reducción de dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ). En un procedimiento típico, aproximadamente 5 g de dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) se mezclaron con calcio en una relación estequiométrica en un bote. La mezcla se mezcló con un disolvente para formar una suspensión acuosa y después se secó en un horno. La muestra seca se transfirió a un horno de reducción y se aplicó un vacío. Después de 5 horas de reducción, el horno se enfrió y la muestra se lixivió con ácido clorhídrico 0,05 M (HCl) durante 2 horas para eliminar el óxido de calcio producido durante la reducción. El material reducido y lixiviado se filtró y se secó en un horno antes del análisis.

Se encontró que el  $ZrO_2$  usado para la reducción inicialmente comprendía 71.27% de circonio, 25.42% de oxígeno, 0.49% de sodio, 0.79% de hafnio y 2.03% de renio. Después de la reducción, se encontró que la constitución era como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13 Composición química del dióxido de circonio reducido

Constituyentes	Composición %
Oxígeno	29.74
Calcio	31.17
Circonio	39.09

El material reducido que tiene la composición anterior se lixivió en HCl 0.05 M durante 2 horas. Después de lixiviar, el material se filtró y finalmente se lavó con acetona y se secó en un horno. La muestra seca se analizó para determinar el contenido de circonio y los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14 Composición química del dióxido de circonio reducido y lixiviado

Constituyentes	Composición %
Circonio	71.74
Oxígeno	15.94
Calcio	7.21
Hafnio	1.83
Tungsteno	1.29
Renio	1.99

Se realizaron pruebas analíticas en muestras de dióxido de circonio, antes y después de la reducción y lixiviación, las técnicas involucradas fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los resultados de estos estudios se analizarán ahora con referencia a las figuras adjuntas.

Por lo tanto, las Figuras 17(a) y 17(b) muestran los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra de dióxido de circonio antes y después de la reducción de acuerdo con el método de la invención. En la micrografía de la muestra reducida, no se identificó separación clara entre la fase de circonio reducido y la fase cálcica. Parece que la reacción de reducción puede no completarse, ya que el EDX muestra claramente la presencia de calcio y oxígeno. La micrografía presenta una dispersión uniforme con áreas grises muy pequeñas y de un tamaño considerable.

La Figura 18 es el mapa EDX elemental de la muestra de dióxido reducido, que muestra la distribución de cada elemento mostrado en la muestra microografiada.

Los resultados de los estudios SEM y EDX llevados a cabo en la muestra de dióxido de circonio reducido después de la lixiviación de acuerdo con el método de la invención se muestran en la Figura 19 y el mapa EDX elemental de la muestra de óxido de circonio reducido y lixiviado se presenta en la Figura 20.

Por lo tanto, a partir del análisis anterior, es evidente que la reducción exitosa de dióxido de circonio requiere un tiempo más largo o una temperatura más alta para completar el proceso. Sin embargo, está claro a partir de los datos que este metal puede producirse por reducción del óxido, pero se requiere una optimización adicional para poder aislar metal de pureza ultra alta.

A través de toda la descripción y reivindicaciones de esta descripción, las palabras "comprender" y "contiene" y las variaciones de las palabras significa "que incluyen, pero sin limitarse a", y no se pretende excluir (y no se excluyen) otras

porciones, aditivos componentes, enteros o etapas. A través de toda la descripción y reivindicaciones de esta especificación, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera otra cosa. En particular, donde se use el artículo indefinido en la especificación, se entiende que contempla los plurales, así como los singulares, a menos que el contexto requiera otra cosa.

5

Los rasgos, enteros, características, compuestos, porciones químicas o grupos descritos en conjunto con un aspecto particular, modalidad o ejemplo de la invención se entiende que son aplicables a cualquier otro aspecto, modalidad o ejemplo descrito en la presente a menos que se incompatible con éste. Todas las características descritas en esta descripción (que incluyen cualquier reivindicación, resumen y figuras adjuntos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así descrito, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto las combinaciones donde al menos algunas de tales características y/o etapas son mutuamente excluyentes. La invención no se restringe a los detalles de ninguna modalidad anterior. La invención se extiende a cualquier característica nueva, o cualquier combinación nueva de las características descritas en esta descripción (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos), o a cualquier característica nueva o cualquier combinación nueva, de las etapas de cualquier método o proceso así revelado.

15

#### Referencias

1. Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R. & Kacprzak, L. (eds), Binary Alloy Phase Diagrams 2da edn, Vol. 3, 2924-2927 (ASM International, Materials Park, 1990).
2. Kroll, W. J., The production of ductile titanium, Trans. AM Electrochem. Soc. 78, 35-47 (1940).
3. Ikeshima, T., in Titanium Science and Technology, Proc. 5ta Conferencia Internacional Titanium, München 1984 (eds Lutjering, G., Zwicker, U. & Bunk, W.) 3-14 (DGM-Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V., Oberursel, 1985).
4. Cobel, G., Fisher, J. & Synder, L. E., in Titanium '80, Science and Technology, Proc. 4ta Conferencia Internacional Titanium, Kyoto 1980 (eds Kimura, H. & Izumi, O.) 1969-1976 (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, 1980).
5. Opie, W. R. & Moles, O. W., A basket cathode electrolytic cell for production of titanium, Trans. Met Soc. AIME 218, 646-649 (1960).
6. Ginatta, M. V., Method of producing metals by cathodic dissolution of their compounds, Patente de los Estados Unidos núm. 4,400,247 (23 de agosto de 1983).
7. Froes, F. H., Titanium and other light metals: let's do something about cost, JOM 50, 15 (1998).
8. Hartman, A. D., Gerdemann, S. J. & Hansen, J. S., Producing lower-cost titanium for automotive applications, JOM 50, 16-19 (1998).
9. Suzuki, K., The high-quality precision casting of titanium alloys, JOM 50, 20-23 (1998).
10. Okabe, T., Ohkubo, C., Watanabe, I., Okuno, O. & Takada, Y., The present status of dental titanium casting, JOM 50, 24-29 (1998).
11. Froes, F. H., The production of low-cost titanium powders, JOM 50, 41-43 (1998).
12. Tapphorn, R. M. & Gabel, H., The solid-state spray forming of low-oxide titanium components, JOM 50, 45-46, 76 (1998).
13. Elliott, G. R. B., The continuous production of titanium powder using circulating molten salt, JOM 50, 48-49 (1998).
14. Sohn, H. Y., Ti and TiAl powders by the flash reduction of chloride vapors, JOM 50, 50-51 (1998).
15. Segall, A. E., Papyrin, A. N., Conway, J. C. Jr. & Shapiro, D., A cold-gas spray coating process for enhancing titanium, JOM 50, 52-54 (1998).
16. George Zheng Chen, Derek J. Fray and Tom W. Farthing, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten chloride, Nature, 407, 361-364, (2000).
17. Oosthuizen, In search of low cost titanium: the Fray Farthing Chen (FFC) Cambridge Process, (The Journal of South African Inst. of Min. and Met.), 111, 1-5, (2011).

50

55

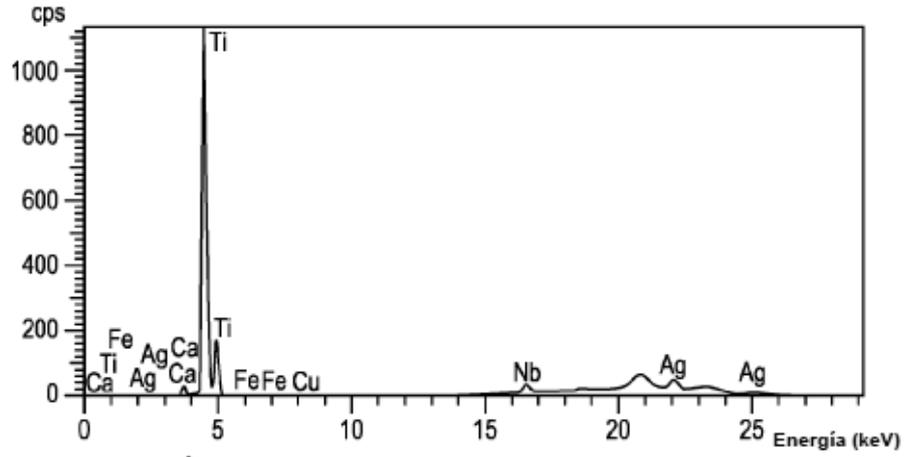
60

65

## Reivindicaciones

- 5 1. Un método para la producción de un metal, el método comprende las etapas de:
  - (a) mezclar un óxido del metal en un receptáculo con un agente reductor que comprende un metal del Grupo II o un hidruro del mismo en presencia de agua y/o un disolvente orgánico;
  - (b) calentar la mezcla de un óxido del metal y un agente reductor;
  - (c) lixiviar el material resultante con agua; y
  - (d) lavar el material lixiviado con un ácido acuoso diluido.
- 10 2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en donde dicho metal es un metal de transición o un metal de tierras raras y dicho óxido del metal es un óxido de metal de transición o de tierras raras, en donde, opcionalmente, dicho metal de transición es titanio, tantalio, niobio, hafnio o zirconio y dicho óxido del metal de transición es dióxido de titanio, pentóxido de tantalio, pentóxido de niobio, dióxido de hafnio o dióxido de circonio.
- 15 3. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en donde el proceso de calentamiento se lleva a cabo en una cámara u horno.
- 20 4. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, 2 o 3, en donde la temperatura de reacción es de 750° a 1100°C.
5. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el tratamiento térmico se lleva a cabo durante aproximadamente 2 a 8 horas.
- 25 6. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el tratamiento térmico se lleva a cabo a una presión de desde 0 a 10<sup>-3</sup> mbar.
7. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el agente reductor se selecciona de calcio o magnesio o los hidruros de calcio y magnesio.
- 30 8. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicho disolvente orgánico se selecciona entre alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, alcanos o cicloalcanos.
9. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la mezcla de óxido metálico y agente reductor se seca al vacío antes de la reducción.
- 35 10. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la relación de óxido metálico a agente reductor está en el intervalo de 1:10 a 10:1, opcionalmente de 1:5 a 4:1.
- 40 11. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el tratamiento de lixiviación del metal después de la reducción se lleva a cabo a temperaturas ambiente de entre 15 y 30°C y/o se lleva a cabo durante entre 30 minutos y 3 horas.
- 45 12. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dichos ácidos acuosos diluidos se pueden seleccionar de ácidos inorgánicos tales como ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o nítrico.
13. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dichos ácidos minerales acuosos diluidos se usan a concentraciones de entre 0.01 y 3M.
- 50 14. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicho metal es titanio y dicho ácido acuoso diluido es ácido clorhídrico de 0.01 – 0.05 M.
15. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el tratamiento de lavado se lleva a cabo a temperatura ambiente de entre 15 y 30°C.

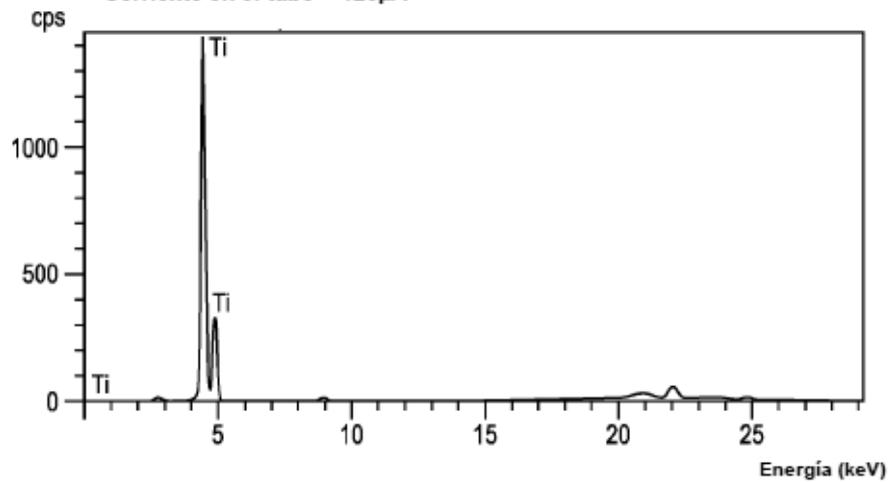
(26 sept 2011 10:40)  
Condiciones fijadas: Elementos medio (vacío)  
Tiempo de adquisición = 120.0 s, tiempo real = 217.4 s  
Corriente en el tubo = 126µA



PATRÓN XRF DE TITANIO PREPARADO DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

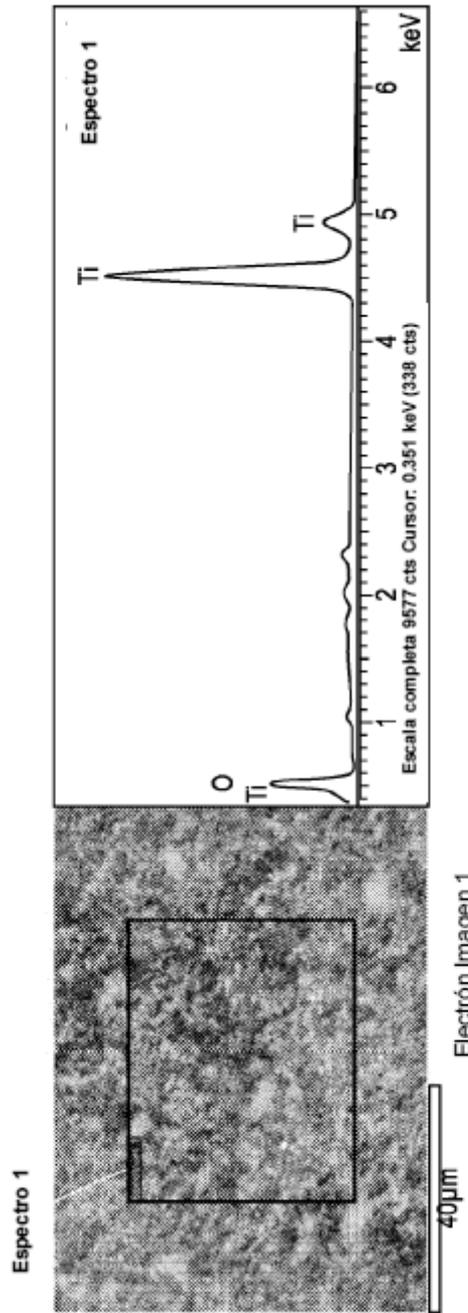
FIGURA 1A

(26 sept 2011 10:33)  
Condiciones fijadas: Elementos medio (vacío)  
Tiempo de adquisición = 120.0 s, tiempo real = 217.1 s  
Corriente en el tubo = 126µA



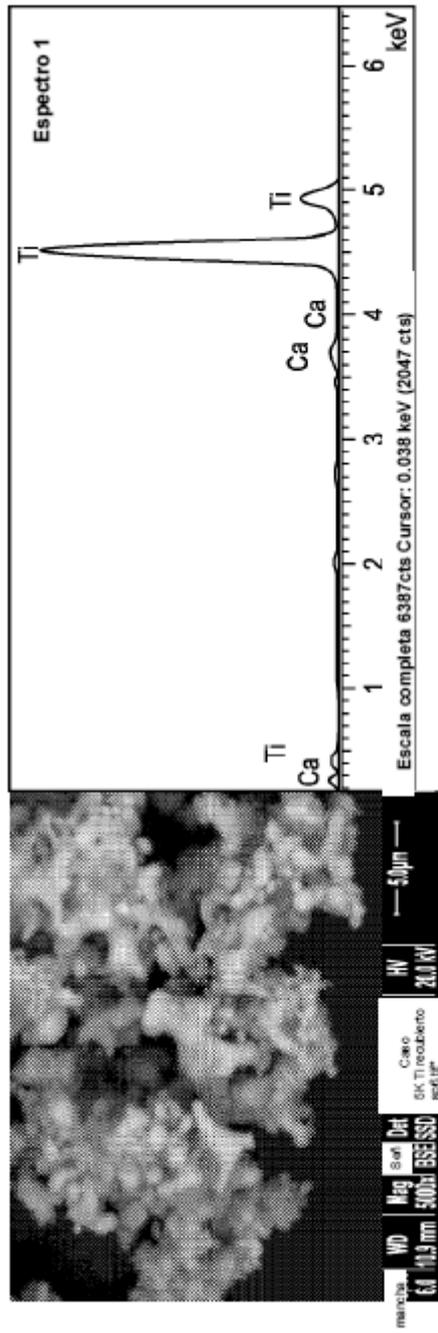
PATRÓN XRF DE UNA MUESTRA DE TITANIO ESTÁNDAR

FIGURA 1B



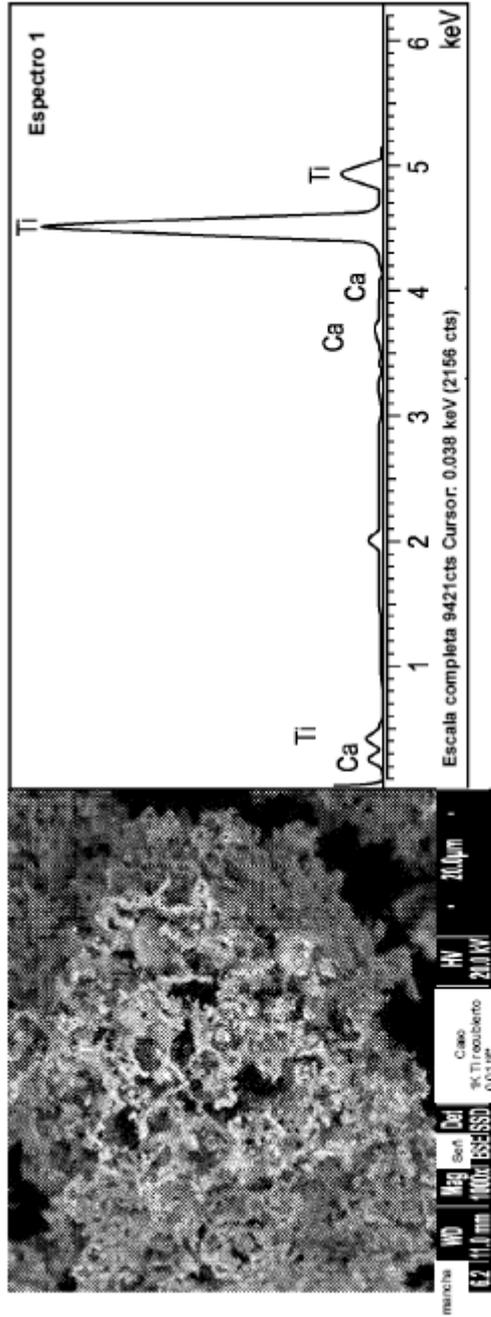
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE POLVO DE  $\text{TiO}_2$  USADO PARA LA REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 2A



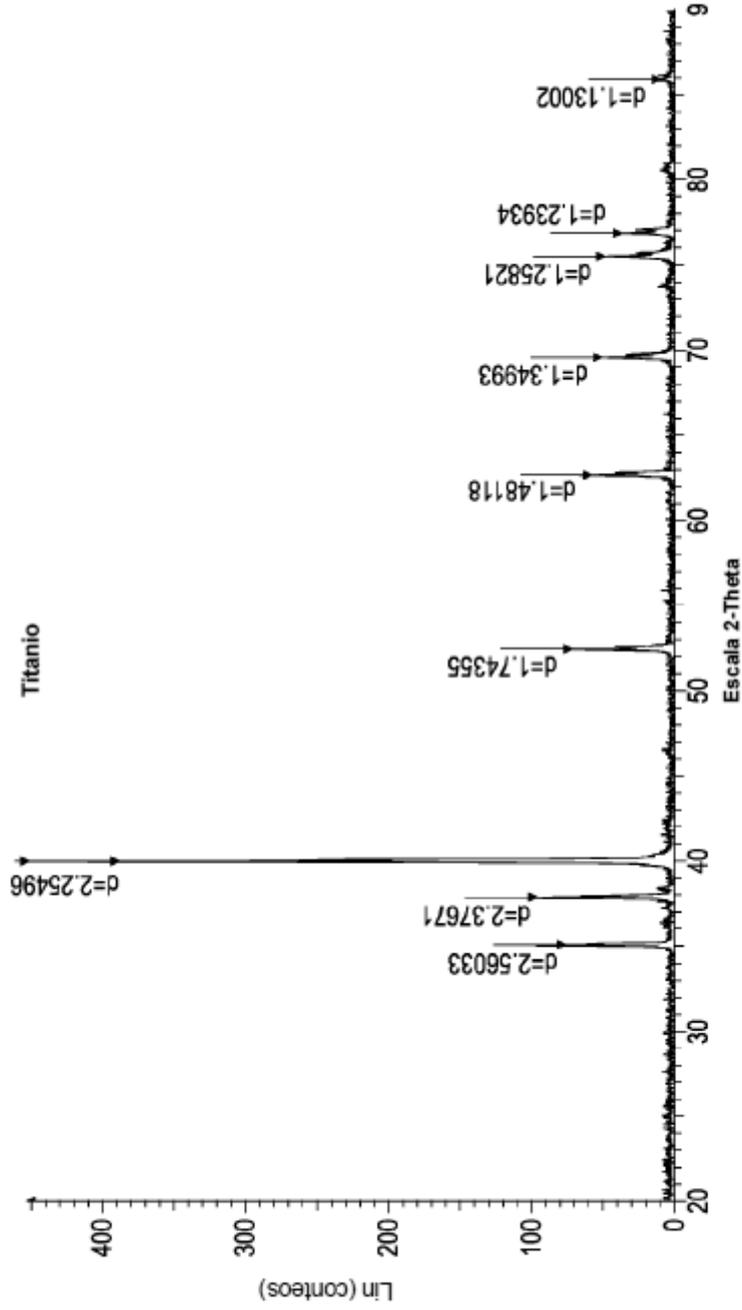
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE TITANIO METÁLICO OBTENIDO DESPUÉS DE 5 HORAS DE REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 2B



MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE TITANIO METÁLICO OBTENIDO DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN Y LIXIVIACIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

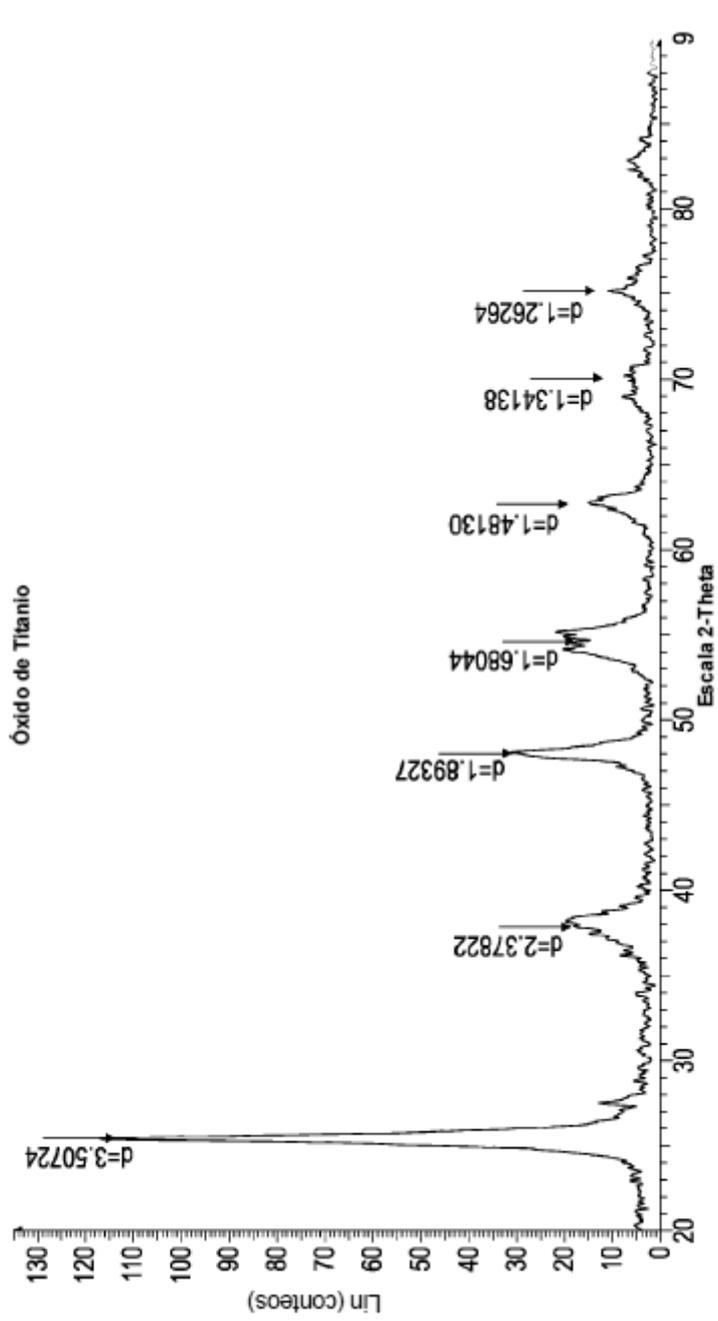
FIGURA 2C



58 Titanio – Caso: mat. prima titanio – Tipo: 2Th/Th cerrado – Inicio: 20.000 ° – Final: 90.000 ° – Etapa: 0.020 ° – Tiempo de etapa: 0.5 s - Temp: 25 °C (ambiente) – Tiempo inicio: 11 s - 2-Theta: 20.000° - Theta: 10.000 ° – Chi: 0.00° – Phi: 0. Operaciones: Import

**PATRÓN XRD DE TITANIO METÁLICO PRODUCIDO DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN Y LIXIVIACIÓN DE ACUERDO CON EL METODO DE LA INVENCIÓN**

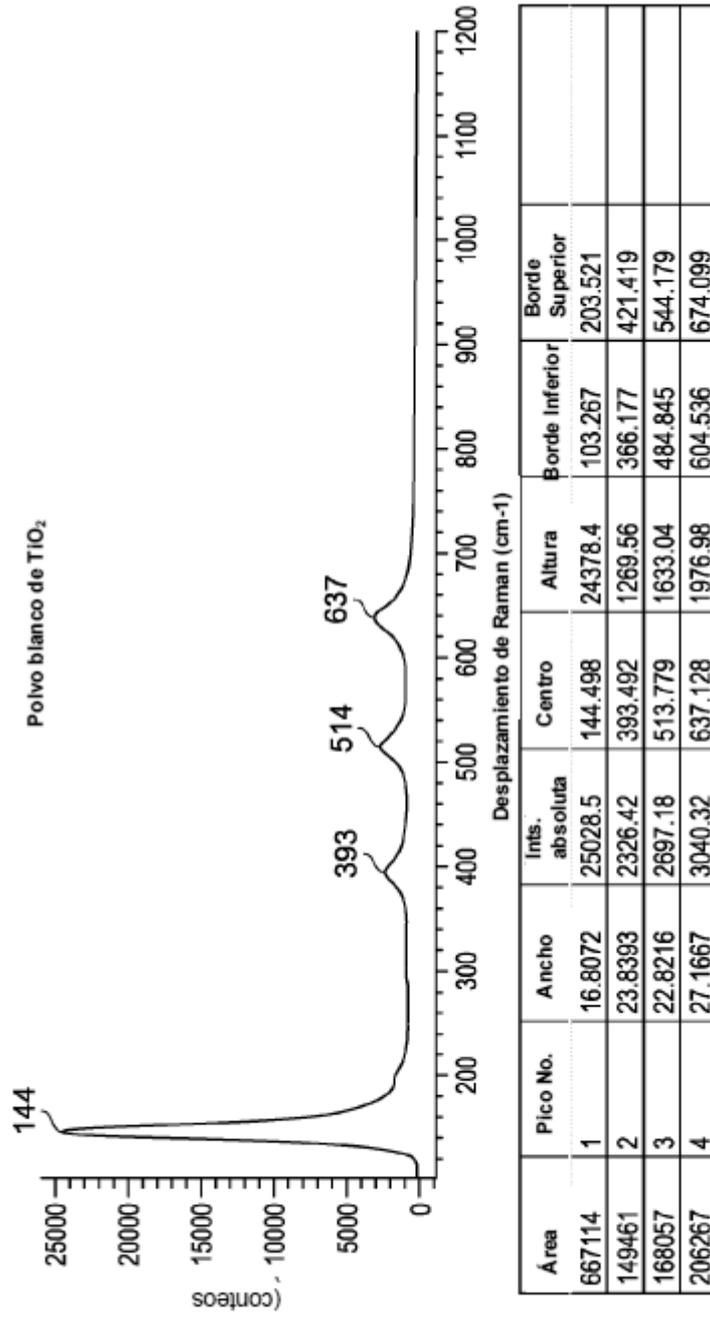
**FIGURA 3A**



Óxido de Titanio - Caso: mat. prima óxido de titanio - Tipo: 2ThTh cerrado - Inicio: 20.000 -Final: 90.000 ° - Etapa: 0.020° -Tiempo de la etapa: 0.5 s - Temp: 25 °C (ambiente) - Tiempo inicio: 12 s - 2-Theta: 20.000 °- Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 Operaciones: Smooth 0.150/ Fourier 20.000 x 1/ Import

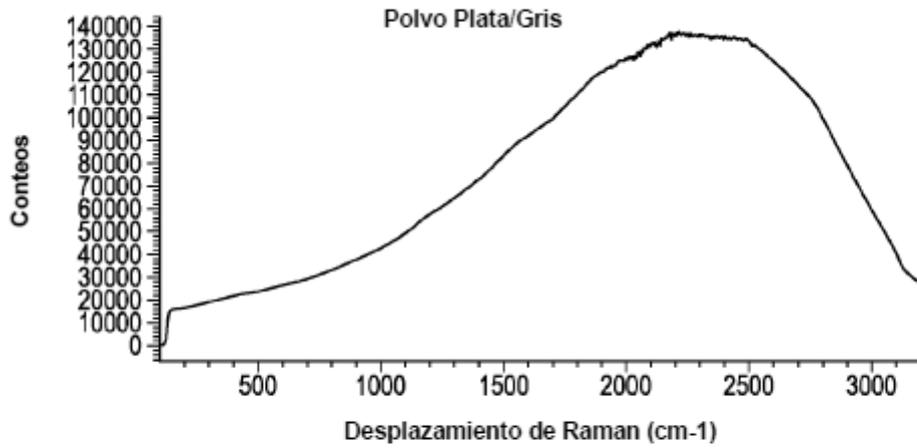
**PATRÓN XRD DE DIÓXIDO DE TITANIO USADO PARA LA REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN**

**FIGURA 3B**



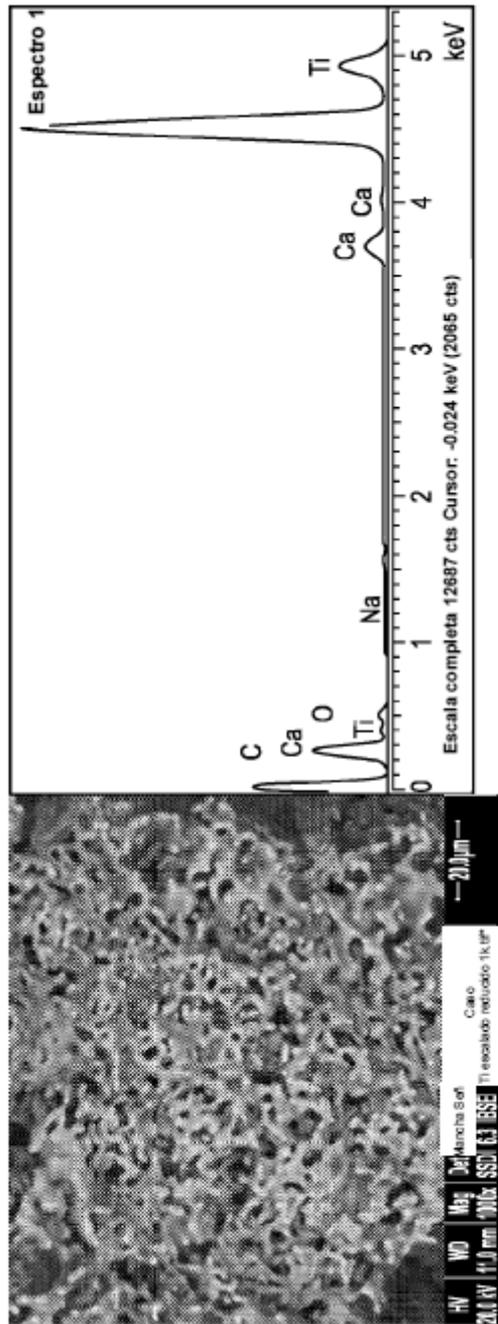
ESPECTRO DE RAMAN DEL POLVO DE DIÓXIDO DE TITANIO (FORMA ANATASA)

FIGURA 4A



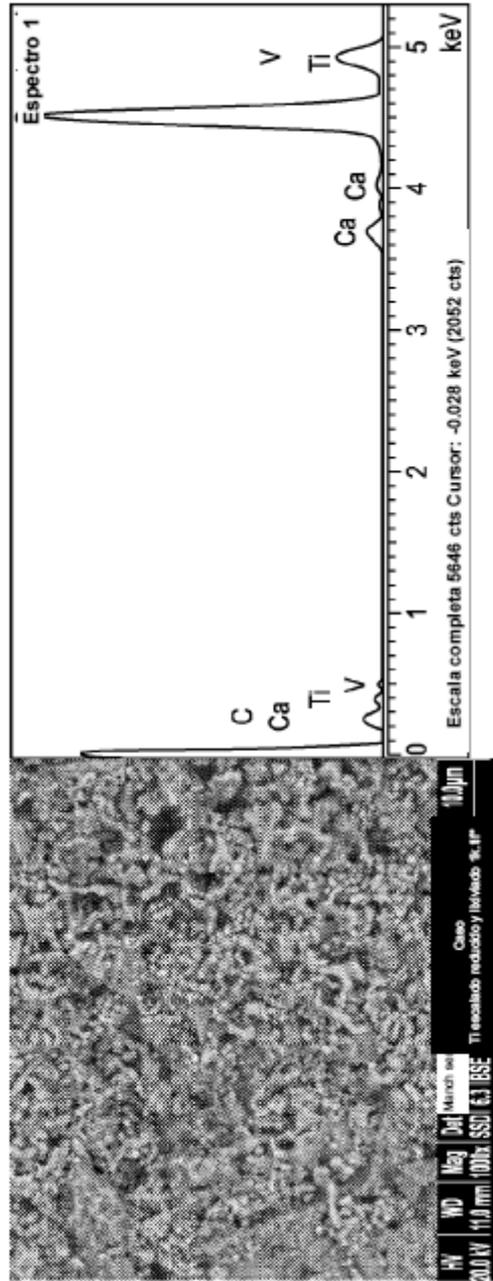
ESPECTRO DE RAMAN DEL TITANIO METÁLICO PRODUCIDO DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN Y LIXIVIACIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 4B



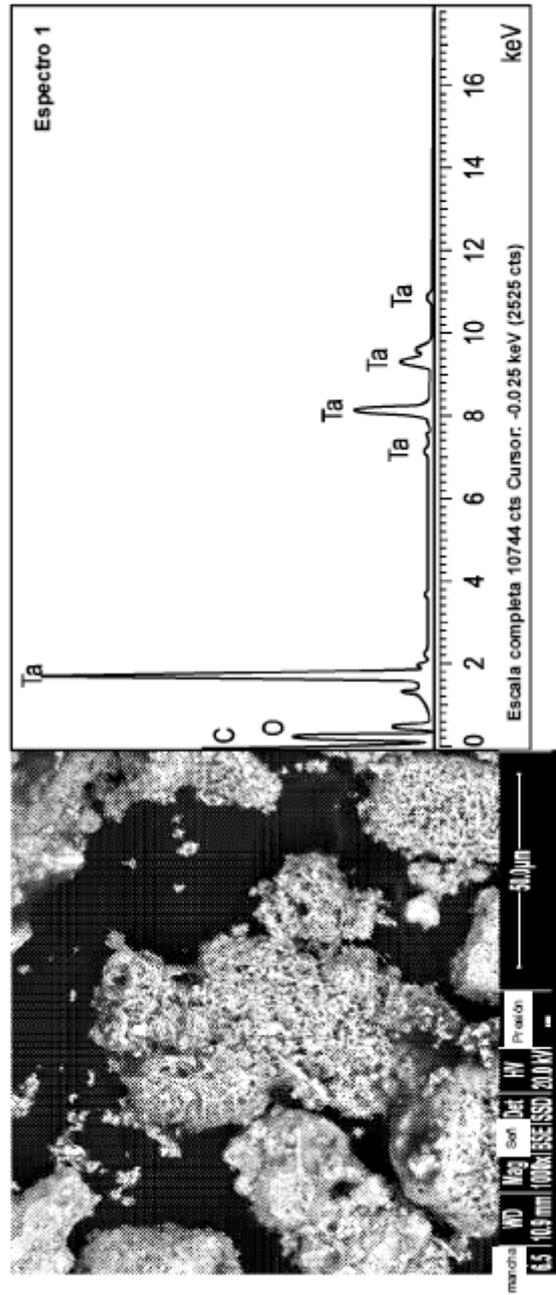
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE TiO<sub>2</sub> REDUCIDO OBTENIDO DESPUÉS DE 5 HORAS DE REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE ESCALADO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 5



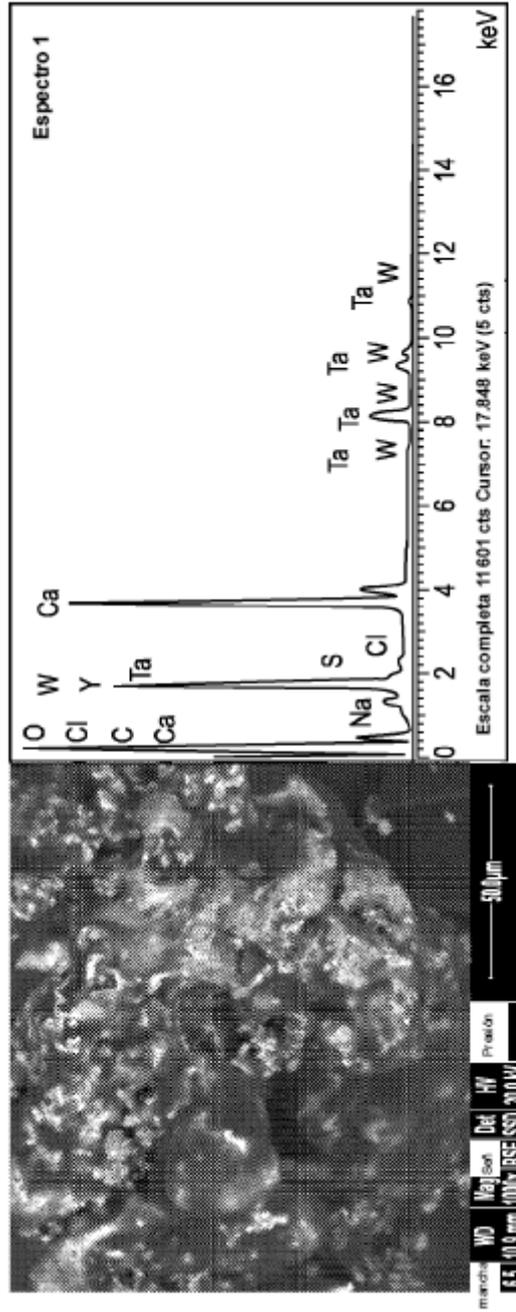
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE ESPONJA DE TITANIO OBTENIDA DESPUÉS DE LIXIVIAR  $\text{TiO}_2$  REDUCIDO OBTENIDO A PARTIR DEL MÉTODO DE ESCALADO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 6



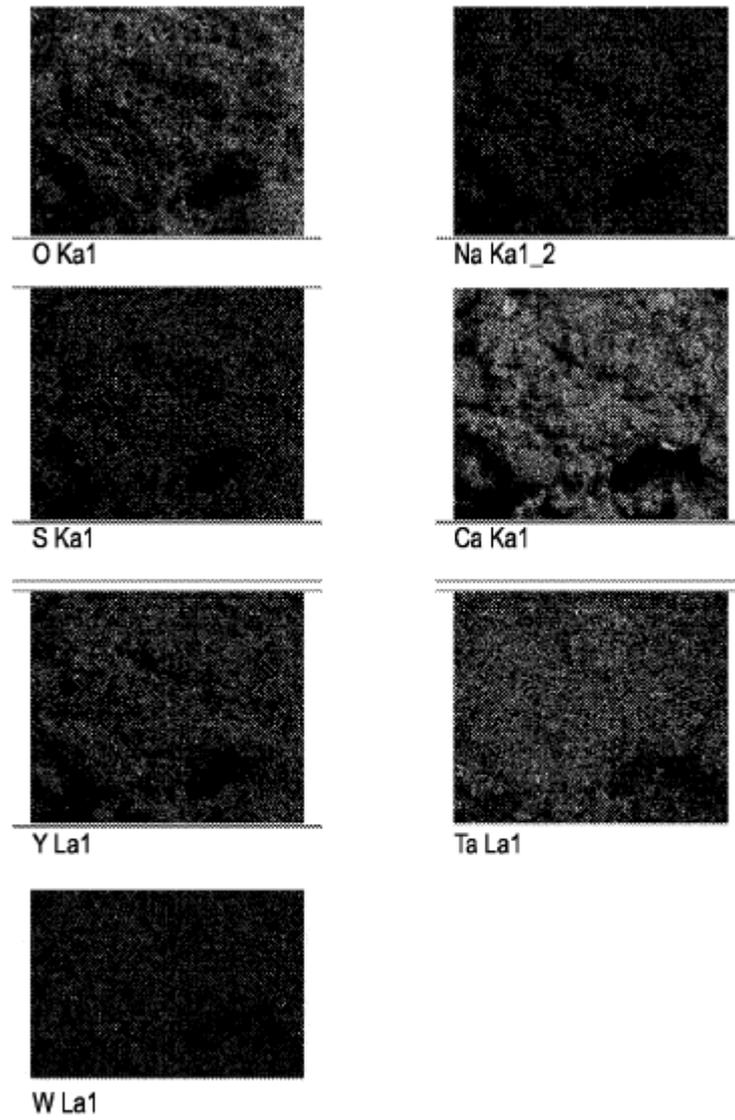
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE POLVO DE Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> USADO PARA LA REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 7A



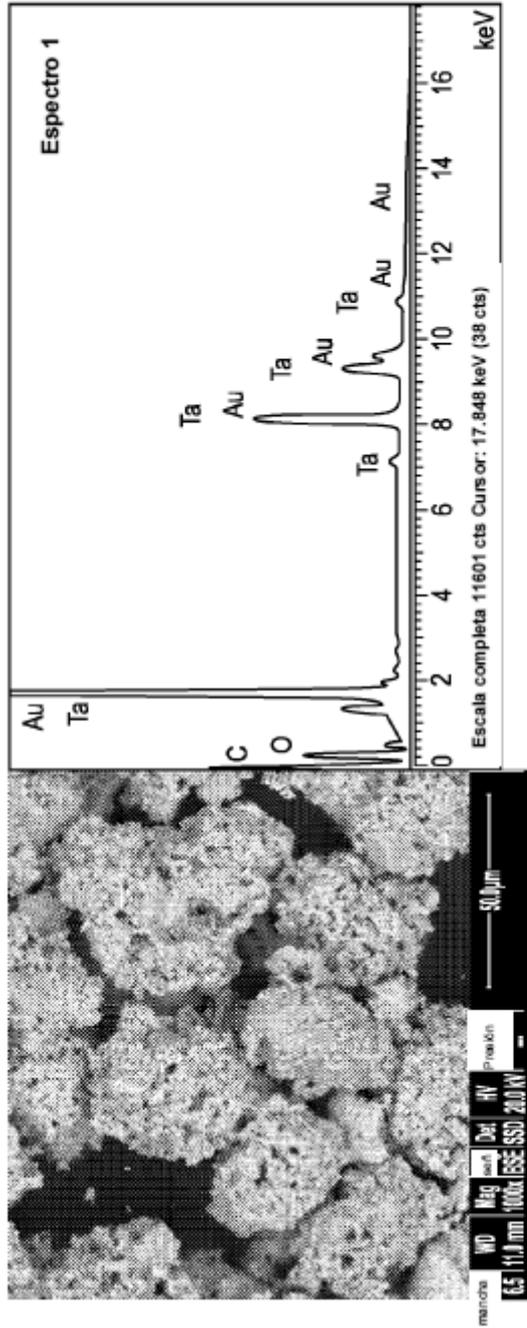
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> REDUCIDO OBTENIDO DESPUÉS DE 5 HORAS DE REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 7B



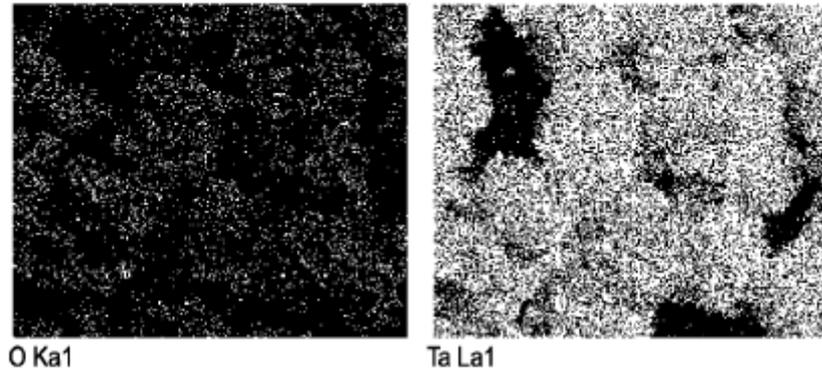
MAPA EDX ELEMENTAL DE LA MUESTRA DE Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> REDUCIDO

FIGURA 8



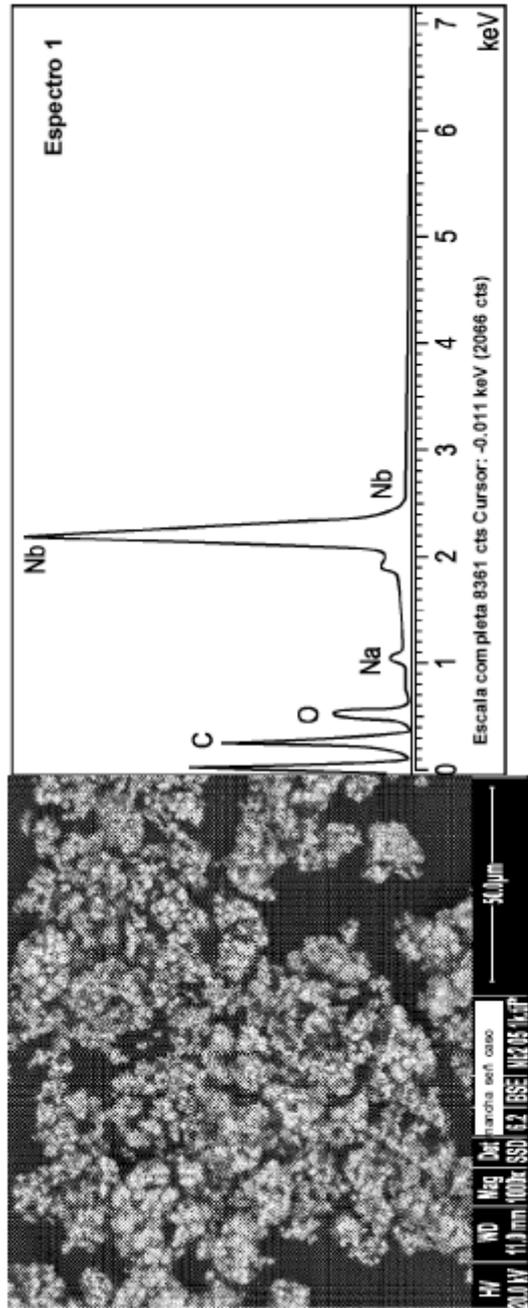
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE LA ESPONJA DE TANTALIO MOBTENIDA DESPUÉS DE LIXIVIAR EL Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> REDUCIDO

FIGURA 9



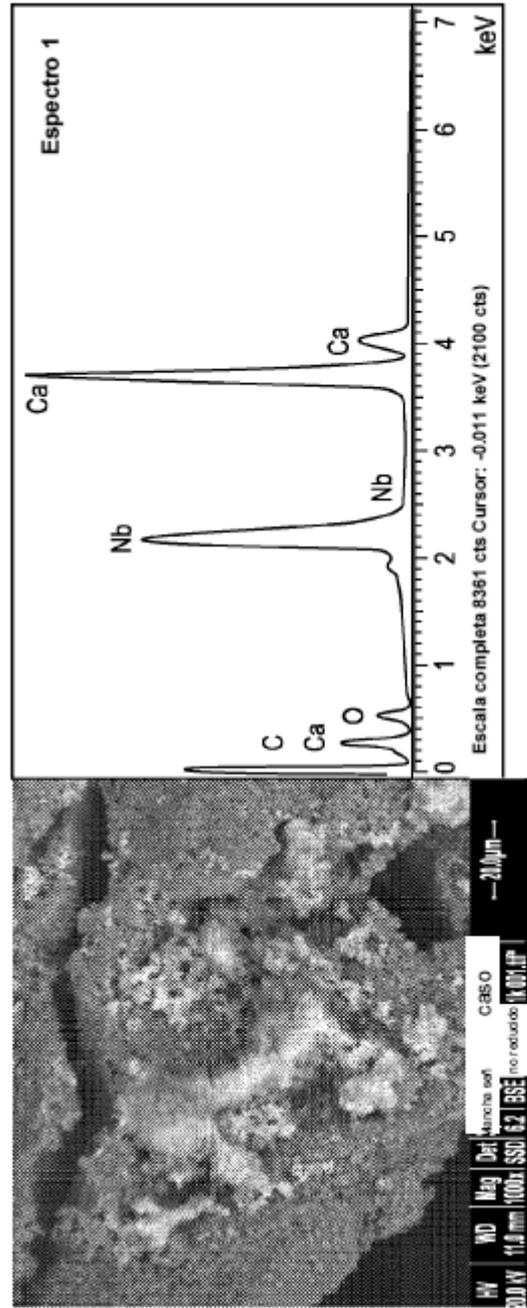
MAPA EDX ELEMENTAL DE LA ESPONJA DE TANTALIO

FIGURA 10



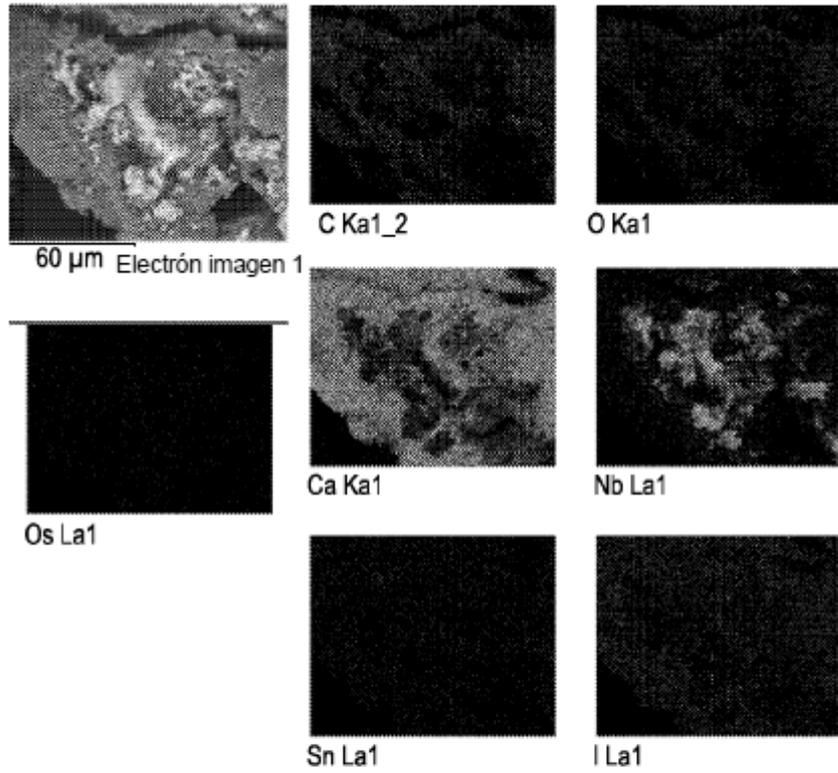
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DEL POLVO DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> USADO PARA LA REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 11A



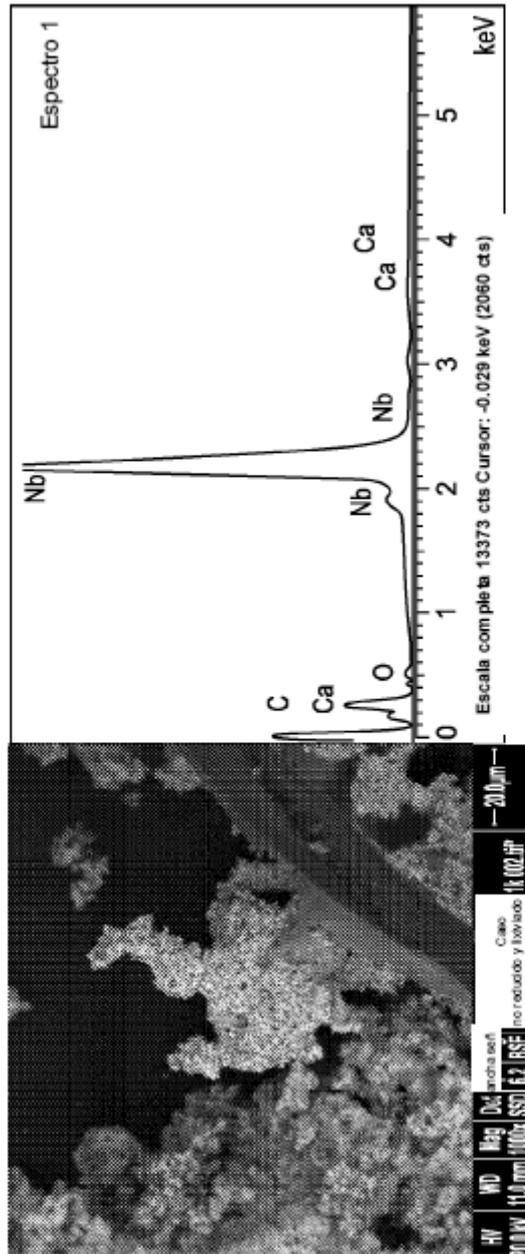
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DEL Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> REDUCIDO OBTENIDO DESPUÉS DE 5 HORAS DE REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 11B



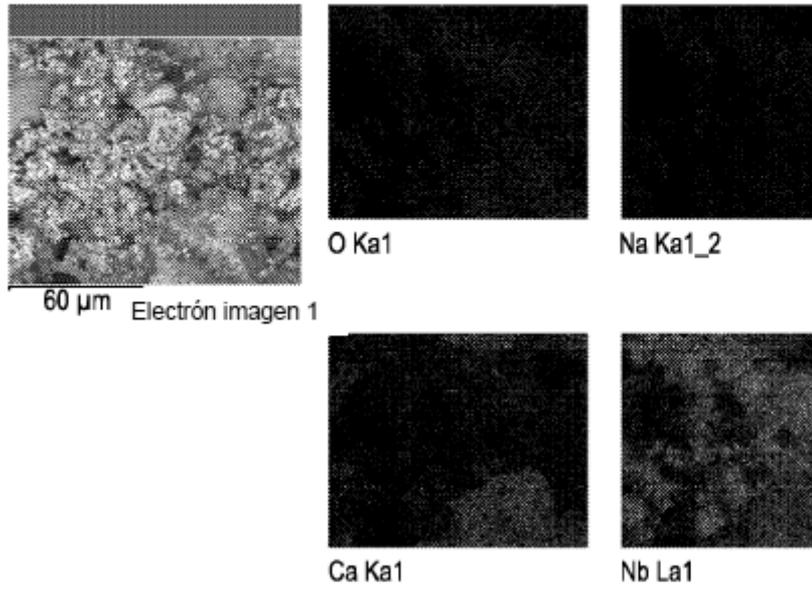
MAPA EDX ELEMENTAL DE LA MUESTRA DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> REDUCIDO

FIGURA 12



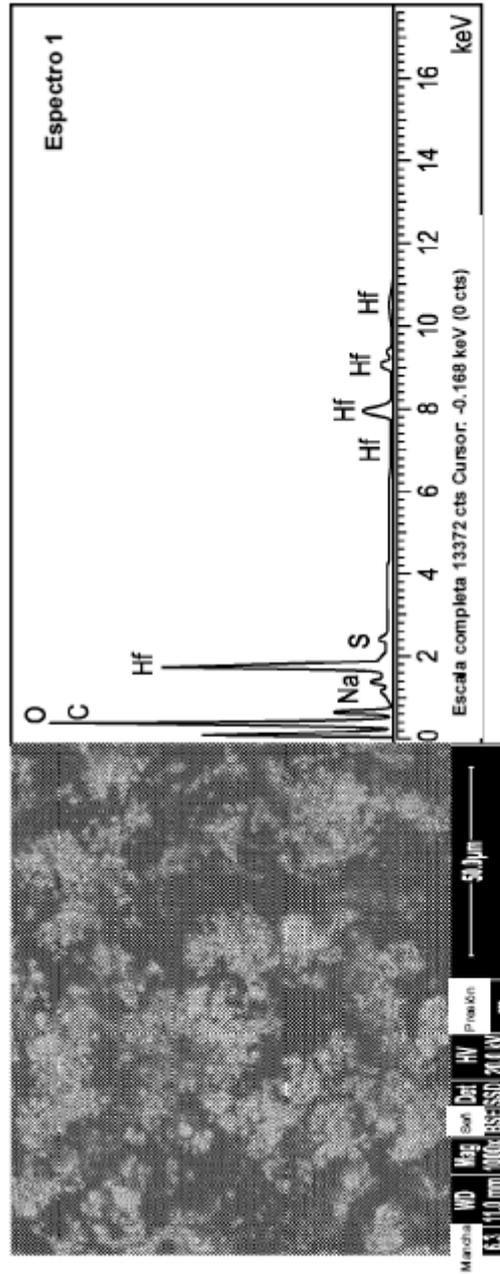
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE LA ESPONJA DE NIOBIO OBTENIDA DESPUÉS DE LIXIVIAR EL  $Nb_2O_5$  REDUCIDO

FIGURA 13



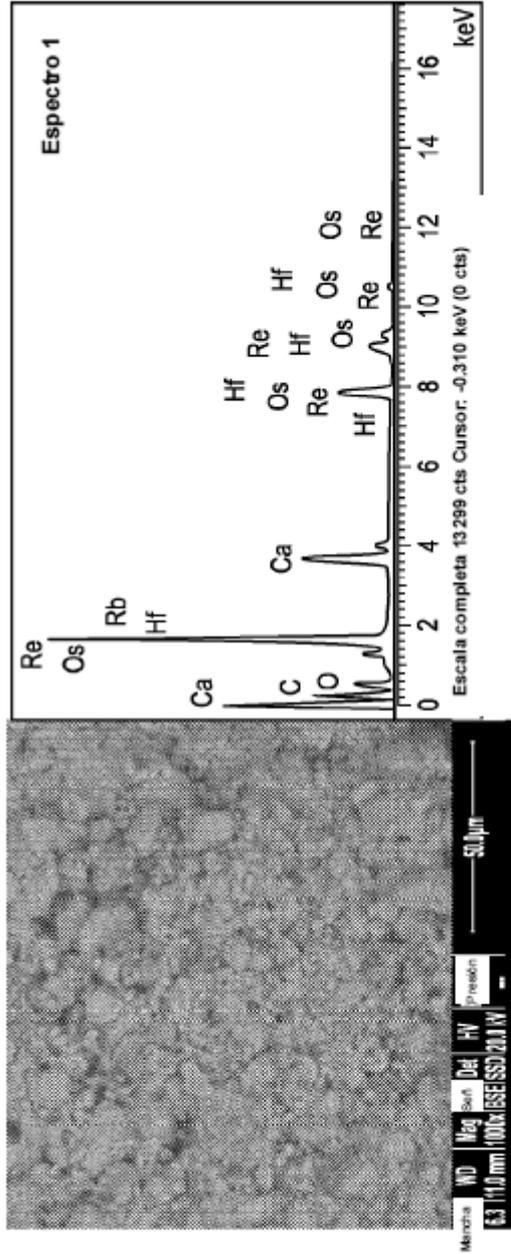
MAPA EDX ELEMENTAL DE LA ESPONJA DE NIOBIO

FIGURA 14



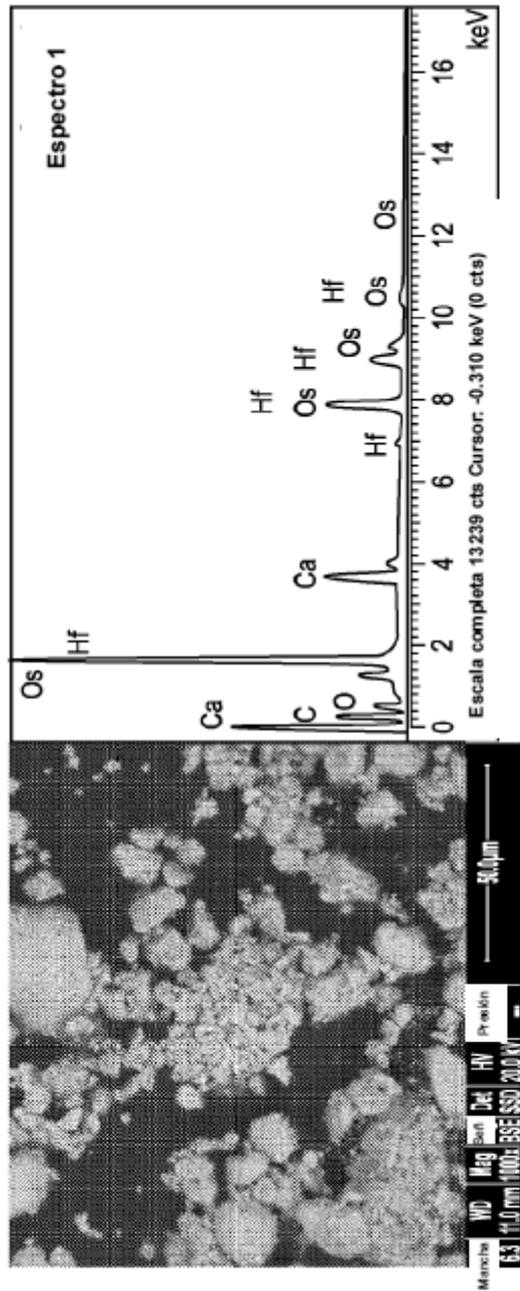
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DEL POLVO DE HfO<sub>2</sub> USADO PARA LA REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INYECCIÓN

FIGURA 15A



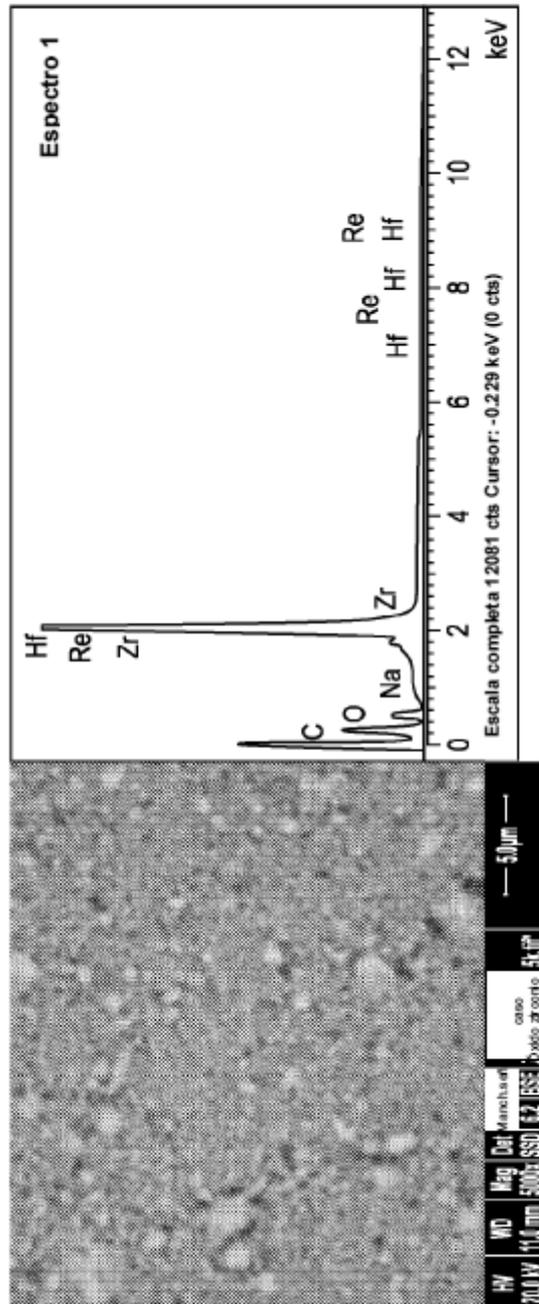
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DEL HfO<sub>2</sub> REDUCIDO OBTENIDO DESPUÉS DE 5 HORAS DE REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 15B



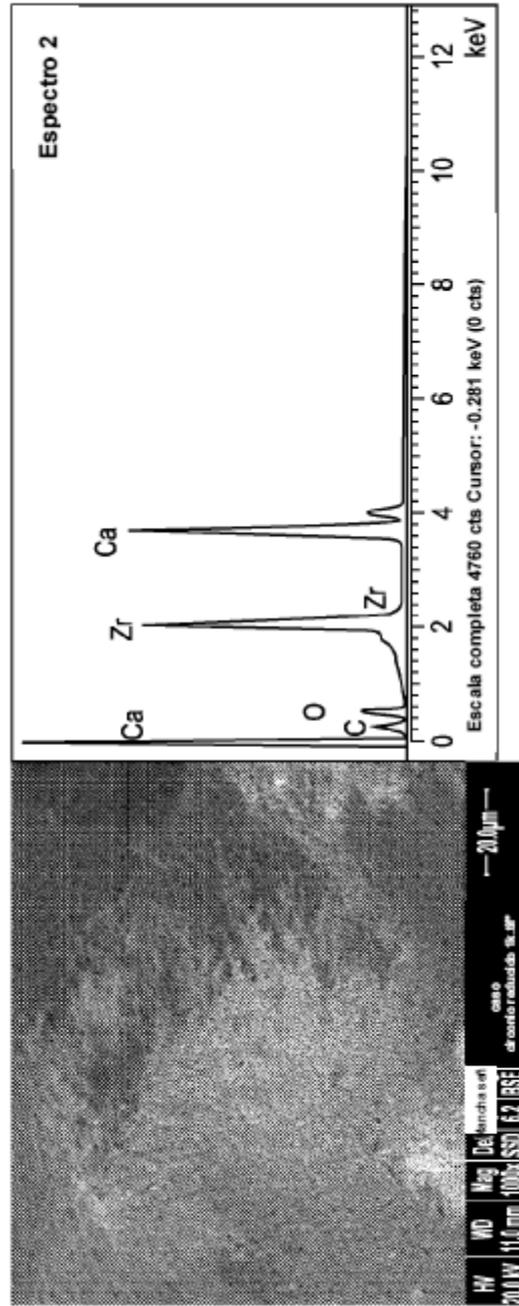
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE LA ESPONJA DE HAFNIO OBTENIDA DESPUÉS DE LIXIVIAR EL  $\text{H}_2\text{O}_2$  REDUCIDO

FIGURA 16



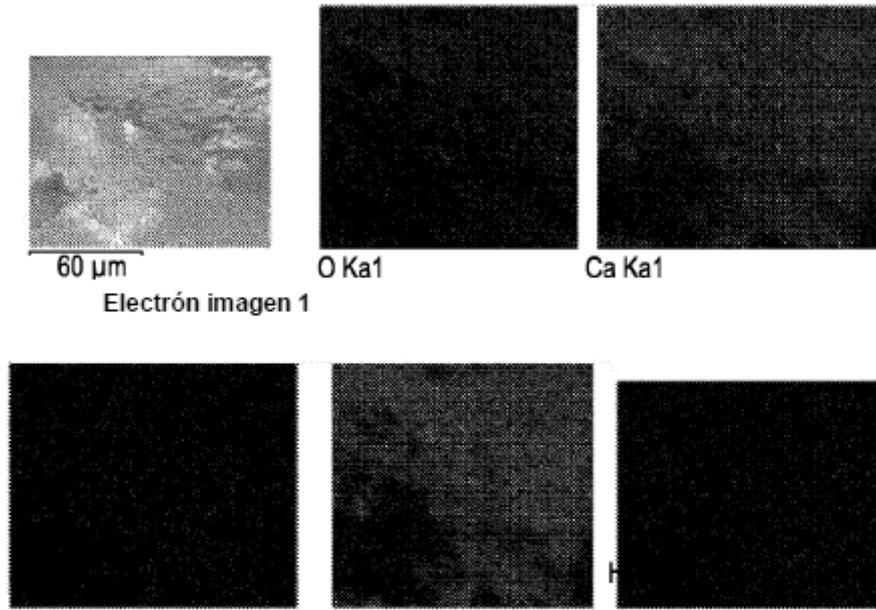
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DEL POLVO DE  $ZnO_2$  USADO PARA LA REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 17A



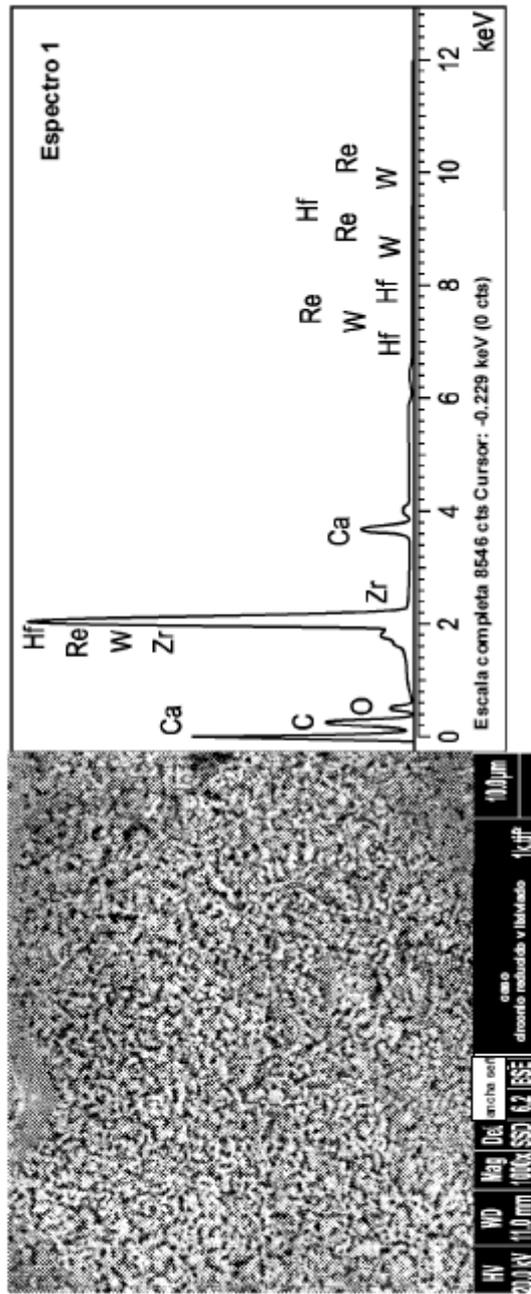
MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE  $ZnO_2$  REDUCIDO OBTENIDO DESPUES DE 5 HORAS DE REDUCCIÓN DE ACUERDO CON EL MÉTODO DE LA INVENCIÓN

FIGURA 17B



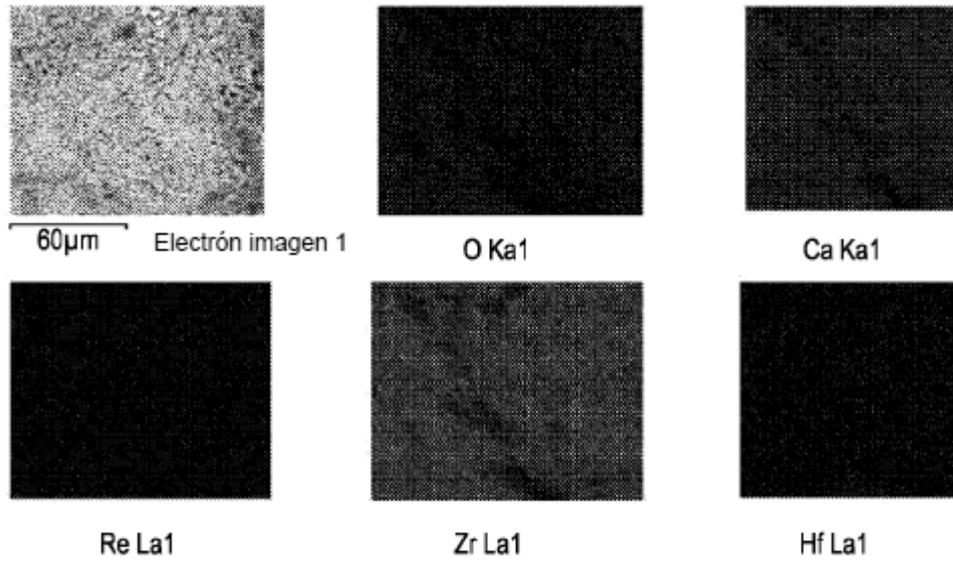
MAPA EDX ELEMENTAL DE LA MUESTRA DE  $ZrO_2$  REDUCIDA

FIGURA 18



MICROGRAFÍA SEM Y ESPECTRO EDX CORRESPONDIENTE DE LA ESPONJA DE ZIRCONIO OBTENIDA DESPUES DE LIXIVIAR EL ZrO<sub>2</sub> REDUCIDO

FIGURA 19



MAPA EDX ELEMENTAL DE LA ESPONJA DE CIRCONIO

FIGURA 20