

REACTIVIDAD CON CLORO DE UNA MEZCLA SM₂O₃-CEO₂

¹Esquivel, M. R. / ²Bohé A. E. / ^{1,2}Pasquevich D. M.

- ¹Comisión Nacional de Energía Atómica Centro Atómico Bariloche Bariloche (R.N)
- Argentina.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

REACTIVITY OF A Sm₂O₃-CeO₂ MIXTURE WITH GASEOUS CHLORINE



BSTRACT

In the present work, the reactivity with temperature of a $\rm Sm_2O_3$ - $\rm CeO_2$ mixture using gaseous chlorine as the chlorinating agent has been studied by thermogravimetry under controlled atmosphere (TG). Reactants and products were analyzed by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The $\rm Sm_2O_3$ - $\rm CeO_2$ mixture chlorination features were compared to those of the chlorination of each oxide to determine the possibility of separation when both oxides are present in either natural or synthetic mixtures.

KEY WORDS: extractive metallurgy, chlorination, lanthanide oxides, samarium oxide, cerium oxide.



En el presente trabajo la reactividad con la temperatura de una mezcla $\rm Sm_2O_3$ - $\rm CeO_2$ fue estudiada mediante termogravimetría bajo atmósfera controlada (TG), utilizando cloro gaseoso como agente clorante. Los reactivos y productos fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis de espectroscopía dispersiva en energía (EDE). La cloración de la mezcla fue comparada con aquellas correspondientes a la cloración individual de cada óxido, a fin de determinar la posibilidad de separación cuando ambos compuestos se encuentran presentes en mezclas naturales o sintéticas.

PALABRAS CLAVES: metalurgia extractiva, cloración, oxido de lantánidos, óxido de samario, óxido de cerio.

INTRODUCCIÓN

Los lantánidos conforman un grupo de elementos que presentan gran similitud química entre sí y una fuerte afinidad hacia el oxígeno y el azufre [1]. Debido a estas características, los lantánidos aparecen en la naturaleza mayormente como mezclas de sulfatos y de óxidos en minerales tales como: batnasita, monacita y xenotima [2]. Estos compuestos, en especial los óxidos, poseen una alta estabilidad termodinámica, encontrándose sus valores de energía de formación entre los mayores para cualquier compuesto conocido.

El Sm₂O₃ tiene propiedades similares a las de los sesquióxidos de la serie de lantánidos ligeros (La-Gd), mientras que el CeO₂ es el más abundante de los óxidos de lantánidos en los minerales batnasita y monacita [2]. Entonces, la mezcla Sm₂O₃-CeO₂ es representativa de las diferentes características que presentan los óxidos de esta serie. Pero las similitudes químicas y la gran estabilidad termodinámica que poseen dificultan su separación. Sin embargo, esta puede llevarse a cabo mediante la cloración con Cl₂. Esta operación transforma los óxidos en compuestos de menor estabilidad: cloruros y oxicloruros. Una vez obtenidas, estas substancias pueden ser aisladas por destilación fraccionada o cualquier otro método de separación.

La cloración ha sido utilizada como método de separación de minerales de lantánidos a altas temperaturas en un proceso industrial, en el cual todos los lantánidos son simultáneamente clorados [3]. Aunque algunos datos cinéticos han sido reportados [4] y una completa revisión de los datos relacionados con la metalurgia extractiva de los óxidos de las tierras raras ha sido elaborada [5], aún no existe información suficiente y confiable relacionada con la cinética de la cloración de los óxidos de lantánidos.

Entonces, como parte de un programa más amplio que también incluye el tratamiento de estos óxidos con la mezcla C +Cl₂, las cloraciones individuales de Sm₂O₃ [6] y CeO₂ [7] fueron previamente realizadas. La cloración de Sm₂O₃ fue estudiada en el rango de temperaturas comprendido entre 200°C y 950°C [6]. En dicho rango, la reacción presenta dos regímenes de control distintos. Entre 200°C y 350°C la reacción presenta control químico o mixto [6]. En el rango comprendido entre 350°C y 950°C la velocidad de reacción es controlada por transferencia de masa en la capa externa [6]. Esta reacción conduce a la formación de un oxicloruro sólido, el SmOCl, en todo el rango de temperaturas analizado [6]. La cloración de CeO₂ fue estudiada en el rango de temperaturas entre 800°C y 950°C [7]. La misma transcu-

rre con un rango de velocidades de cloración mucho menor y con una temperatura de inicio de reacción mucho mayor que aquella correspondiente a la cloración de Sm₂O₃ [6, 7]. La reacción conduce a la formación de CeCl₃ [7].

Las diferencias en las temperaturas de inicio y en el rango de temperaturas de reacción [6, 7] ofrecen la oportunidad no solo de desarrollar un estudio científico sobre la reactividad con la temperatura de óxidos de lantánidos presentes en mezclas naturales o sintéticas, sino que también permite la obtención de datos cinéticos sobre la velocidad de reacción de estos óxidos, los cuales son muy útiles para optimizar un método utilizado industrialmente [3]. Este doble propósito ha animado la elaboración del presente trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los gases utilizados fueron Ar 99.9% pureza (Aga, Argentina) y Cl₂ 98.9% pureza (Indupa, Argentina). Las drogas sólidas usadas fueron CeO₂ 99.99% (Alfa Aesar) y Sm₂O₃. Previo a la realización de este trabajo, los óxidos de CeO₂ y Sm₂O₃ fueron caracterizados por microanálisis dispersivo en energía (EDE) y difracción de rayos X (DRX). El Sm₂O₃ fue identificado como una mezcla de dos de sus estructuras, cúbica y la monoclínica, mientras que el CeO₂ fue identificado como una estructura cúbica conocida como Ceria. Ambos óxidos fueron calentados en aire y en flujo de Ar fin de determinar el contenido de CO₂-H₂O o el de los productos de hidratación carbonatación [8]. La mezcla Sm₂O₃-CeO₂ fue obtenida por mezclado mecánico de masas equivalentes de Sm₂O₃ y CeO₂ deshidratados.

La balanza termogravimétrica utilizada está basada en una electro-balanza Cahn (2000) adaptada para trabajar con gases corrosivos. El sistema termogravimétrico está descrito en una publicación previa [9]. Las muestras de la mezcla Sm₂O₃-CeO₂ fueron colocadas en un crisol de cuarzo, el cual cuelga de un hilo de cuarzo unido al cuerpo de la balanza, el que es introducido en un reactor del mismo material situado dentro de un horno. Una vez cargada la balanza con la muestra, la misma es llevada desde temperatura ambiente a temperatura de operación manteniéndosela a la misma durante una hora en flujo de Ar. Transcurrido ese lapso de tiempo, el Cl, es introducido en el reactor para valores de parcial de Cl, de 30.3 kPa y para un flujo total de gases de 7.9 l.h⁻¹. La variación temporal instantánea de masa fue adquirida por computadora y con esos datos se calcularon las velocidades de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados

Análisis Termodinámico

El Cl, puede extraer el oxígeno del óxido metálico, reduciéndose en el proceso y transformando al óxido, un compuesto altamente estable, en compuestos menos estables, cloruros y oxicloruros. Como muchos otros de los lantánidos, el Samario tiene dos estados de oxidación principales. La reacción de Samario con Cl, puede conducir a la formación de tres compuestos estables: SmOCl, SmCl₃ y SmCl₃. En un trabajo previo fue demostrado que el producto de la cloración de Sm₂O₂ es SmOCl(s) [6]. Este sólido es inestable con la temperatura y se descompone por calentamiento en Sm₂O₃ y SmCl₃ [14]. La reacción de Cl, con CeO, lleva a la formación de CeCl, el único cloruro estable conocido de este elemento [10, 11, 12]. Como el efecto de la temperatura en la cloración de la mezcla Sm₂O₂-CeO₂ es estudiado desde 200°C hasta 950°C, tanto los cloruros de Samario como los de Cerio pueden aparecer como fases condensadas, ya sea en el estado líquido como en el estado sólido. Las propiedades físicas de estos compuestos pueden observarse en la Tabla 1.

A pesar de los bajos valores de presión de vapor de estos compuestos, del orden de 5.96.10⁻⁶ kPa (SmCl₂), 2.56.10⁻⁵ kPa (SmCl₃) y de 5.23.10⁻⁵ kPa (CeCl₃) a 900°C [13], las especies gaseosas correspondientes a estos cloruros también pueden estar presentes.

Aunque todos los posibles productos de reacción han sido considerados, los trabajos previos realizados sobre las cloraciones individuales de cada óxido [6, 7] indican que las reacciones más favorables que pueden presentarse cuando la mezcla $\mathrm{Sm_2O_3}\text{-CeO_2}$ es estudiada, son las siguientes:

$$Sm_2O_3(s) + Cl_2(g) = 2SmOCl(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
 (1)

$$^{1}/_{2} Sm_{2}O_{2}(s) + Cl_{2}(g) = ^{2}/_{2} SmCl_{2}(g) + ^{1}/_{2}O_{2}(g)$$
 (2)

2
/₃ CeO₂(s) + Cl₂(g) = 2 /₃ CeCl₃(g) + 2 /₃ O₂(g) (3)

$$^{2}/_{3}$$
 CeO₂ (s) + Cl₂ (g) = $^{2}/_{3}$ CeCl₃ (s) + $^{2}/_{3}$ O₂ (g) (4)

Análisis en equilibrio

Para determinar las especies que prevalecen en el equilibrio, se llevaron a cabo cálculos termodinámicos a 500°C, 800°C y 950°C [13]. Los cálculos teóricos fueron realizados para una mezcla Sm₂O₃-CeO₂ (50% p/p) con Cl₂ con porcentajes en exceso y en defecto del 30% de acuerdo con la estequiometría indicada en las ecuaciones (1) y (3). Los cálculos se realizaron para una presión parcial de Cl₂ de 35 kPa y una presión total de 101 kPa.

En las Tablas 2 y 3 se pueden observar todas las especies consideradas, la naturaleza de la fase, las temperaturas a las cuales se realizaron los cálculos, y la cantidad correspondiente al equilibrio para Cl₂ en exceso y Cl₂ en defecto, respectivamente.

Los cálculos con Cl₂ en exceso se muestran en la Tabla 2. Allí se observa que las especies que prevalecen en la fase gaseosa son Cl₂ y Ar. La concentración de los cloruros se incrementa con el aumento de la temperatura, siendo SmCl₃ y CeCl₃ las de mayor concentración. A pesar de su aumento con la temperatura, los cloruros no resultan ser las especies mayoritarias en la fase gaseosa incluso a las más altas temperaturas estudiadas. En cambio, si consideramos las fases condensadas, podemos ver que tanto el SmOCl como el CeO₂ prevalecen a todas las temperaturas analizadas.

Los cálculos realizados con Cl₂ en defecto se muestran en la Tabla 3. Claramente puede observarse que las especies que prevalecen en la fase gaseosa son, como en el caso anterior, Cl₂ y Ar. Tanto los cloruros de Samario como el de Cerio tienen concentraciones muy bajas. Al igual que el análisis del primer caso, SmOCl y CeO₂ son los compuestos mayoritarios en la fase condensada. De la comparación de los valores de las Tablas 2 y 3, puede deducirse que SmOCl es el producto mayoritario en la fase condensada en ambos casos. Esto es debido a su

Tabla 1. Propiedades físicas de los Cloruros de Samario y Cerio					
Compuesto	p.f. (°C)	p.e. (°C)	$Log(p_{vapor}) = A-B/T(K)$, atm.		
SmOCl	Se descompone	-	-		
SmCl ₂	858	-	Log (p _{vapo}) = 15.01- 14770/T		
SmCl ₃	681	Se descompone	Log (p _{vapo}) = 8.77231-16145.47/T		
CeCl ₃	817	1729	Log(p _{vapo}) = 10.3695 - 16842.94/T		

Tabla 2. Composiciones en equilibrio con $\operatorname{Cl_2}$ en exceso

CeO _z /Sm ₂ O ₃ /Cl ₂ en relación molar: 1.05/0.5/2.25		500°C	800°C	950°C
Componentes en Fase Gaseosa	Cantidad Inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)
Ar	6.420	6.4200 6.4200		6.4200
Cl ₂	Cl ₂ 2.250		1.7276 1.7184	
O ₂	O ₂ -		2.61270e ⁻¹ 2.6636e ⁻¹	
SmCl ₂	-	7.61070e ⁻²³	9.76700e ⁻¹⁴	6.2484e ⁻¹¹
SmCl ₃	-	2.0800e ⁻¹³	4.29710e ⁻⁸	5.56300e-6
CeCl ₃	-	7.65620e ⁻¹⁵	4.49160e ⁻⁸	3.8244e ⁻⁵
Componentes en Fase Condensada	Cantidad Inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)
Sm ₂ O ₃	0.5	2.7795e ⁻⁹	4.09260e ⁻⁶	4.5770e ⁻³
CeO ₂	1.0	9.9820e ⁻¹	9.97720e ⁻¹	9.90840e ⁻¹
SmOCl	-	9.7830e ⁻¹	9.7183e ⁻¹	9.58460e ⁻¹
SmCl ₂	-	9.14290e ⁻¹²	3.0510e-8	3.81120e ⁻⁷
SmCl ₃	SmCl ₃ -		2.816102e ⁻²	4.1465e ⁻²
CeCl ₃ -		1.82331e-4	2.7358e ⁻³	9.1555e ⁻³

Tabla 3. Composiciones en equilibrio con Cl ₂ en defecto						
CeO ₂ /Sm ₂ O ₃ /Cl ₂ en relación molar: 1.05/0.5/1		500°C	800°C	950°C		
Componentes en fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)		
Ar	3	3	3	3		
C _{I2}	1.05	5.39380e ⁻¹	5.35600e ⁻¹	5.26120e ⁻¹		
O ₂	-	2.55320e-1	2.5735e ⁻¹	2.6520e ⁻¹		
SmCl ₂	-	1.9647e ⁻²³	2.54550e ⁻¹⁴	1.6691e ⁻¹¹		
SmCl ₃	-	4.4662e ⁻¹⁴	9.30700e ⁻⁹	3.92760e ⁻⁷		
CeCl ₃	-	9.18180e ⁻¹⁶	5.4342e-9	6.88970e ⁻⁷		
Componentes en fase condensada	Cantidad Inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)		
Sm ₂ O ₃	0.5	6.05570e ⁻⁹	8.97910e-⁴	8.54490e ⁻⁵		
CeO ₂	1.0	9.99950e ⁻¹	9.99390e ⁻¹	9.97500e ⁻¹		
SmOCl	-	9.89450e ⁻¹	9.86490e ⁻¹	9.79610e ⁻¹		
SmCl ₂	-	5.22930e ⁻¹²	1.7594e ⁻⁸	2.24070e ⁻⁷		
SmCl ₃	-	1.05475e ⁻²	1.34929e ⁻²	1.1209e ⁻¹		
CeCl ₃	-	4.84479e ⁻⁵	6.10356e ⁻⁴	2.4956e ⁻³		

DGº/mol Cl₂ negativo en todo el rango de temperaturas analizadas [6].

A pesar de que el análisis termodinámico hecho para este sistema es estrictamente válido para sistemas cerrados bajo condiciones estándar, aún así puede ser utilizado como una primera aproximación para sistemas dinámicos.

Efecto de la Temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la reactividad de la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 con cloro gaseoso, se llevaron a cabo mediciones no isotérmicas e isotérmicas. Aunque no se muestran aquí, la curva no isotérmica correspondiente a la cloración de la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 tiene similitudes a aquellas correspondientes a las cloraciones de Sm_2O_3 [6] y CeO_2 [7]. Ambas curvas presentan una rápida ganancia de masa en la zona de 350°C, la cual corresponde a la formación de SmOC1 sólido, de acuerdo con la estequiometría indicada en la ecuación (1) [6].

Los productos remanentes de la reacción de la mezcla con Cl₂ son SmOCl y CeO₂ sin reaccionar. La estequiometría de los productos fue calculada por balances de masa y los mismos fueron identificados por DRX y microanálisis EDE.

Cuando es calentado, el SmOCl se descompone en SmCl₃, el cual es un producto volátil, y Sm₂O₃ de acuerdo con:

$$3 \text{ SmOCl} = \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{SmCl}_3 \tag{5}$$

La representación gráfica de la reacción (1) se puede observar en la Figura 1. Las curvas (a) y (b) muestran la cloración de Sm₂O₃ a 500°C y a 950°C, respectivamente. La diferencia en los incrementos de masa en cada una se debe a que la masa inicial de Sm₂O₃ no es la misma. Resulta claro de la comparación entre las curvas de 950°C y 500°C que el SmOCl producido es inestable con el aumento de temperatura.

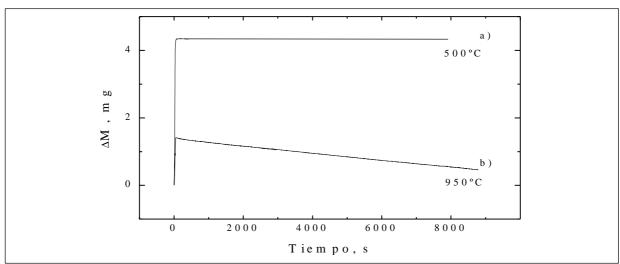


Figura 1: La reacción de desproporción de SmOCl

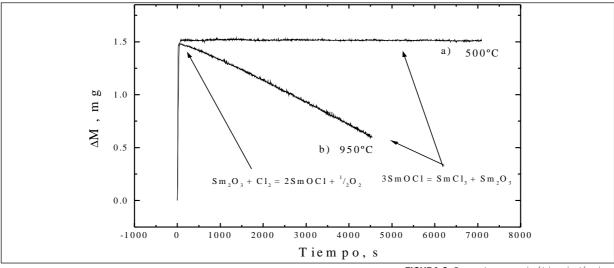


FIGURA 2: Curvas termogravimétricas isotérmicas

La Figura 2 muestra las curvas de cloración termogravimétricas isotérmicas de la mezcla Sm₂O₃-CeO₂ a 500°C (curva a) y 950°C (curva b).

La ganancia de masa muy rápida que se observa en los primeros segundos de cada curva corresponde a la formación de SmOCl(s) de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (1). La pérdida de masa continua que se aprecia luego de la formación de este compuesto a 950°C corresponde a la descomposición de SmOCl (ecuación (5)) y a la lenta cloración de CeO₂ de acuerdo con las estequiometrías de las ecuaciones (3-4). En la curva (b) no se puede observar pérdida de masa luego de la reacción de formación de SmOCl debido a que a esa temperatura la cloración de CeO₂ no se lleva a cabo, y a que el SmO-Cl es aún estable.

La Figura 3 muestra un difractograma de los productos de reacción de la cloración de la mezcla a 950°C. La identificación de los compuestos fue hecha con el programa PC-Identify (PW 176). La identificación fue hecha a través de la comparación entre las líneas experimentales y aquellas contenidas en la base de datos PDF-1 (1996).

La Figura 4 muestra una imagen MEB de los productos de reacción de la cloración de la mezcla Sm₂O₃-CeO₂ a 950°C. La mezcla fue tratada con Cl₂ durante 3500 sg. Las partículas de bordes redondeados en la parte superior de la figura corresponden a SmOCl. Las partículas con los bordes filosos y bien definidos son CeO₂ sin reaccionar. La morfología de las partículas de SmOCl halladas en la cloración de la mezcla es muy similar a aquellas producidas durante la cloración individual del Sm₂O₃. Estas similitudes halladas permiten concluir que la

interacción entre el CeO₂ inicial y el Sm₂O₃ reactivo o el SmOCl producto es despreciable.

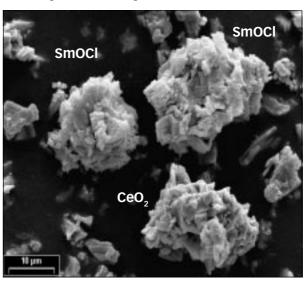


FIGURA 4: Imagen MEB de los productos de cloración a 950°C

DISCUSIÓN

Los cálculos en equilibrio con cantidades de Cl₂ en exceso y en defecto indicados en las Tablas 2 y 3 muestran que el SmOCl es el producto de reacción que prevalece a todas las temperaturas. Esto es debido a que posee el mayor valor de cambio de energía libre negativo. Por el contrario, el CeO₂ permanece casi sin reaccionar. En este caso, el equilibrio hacia la formación de productos no está favorecido debido a que el cambio de energía libre de las reacciones (3-4) es positivo [7]. Estas diferen-

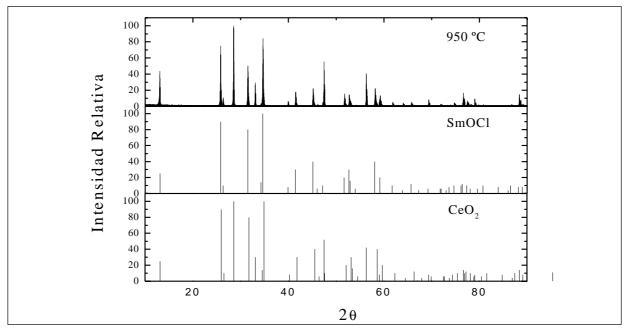


FIGURA 3: Diafragtograma experimental y patrones de difracción

cias se manifiestan claramente cuando se analiza la reactividad con la temperatura de cada óxido cuando es tratado con Cl₂.

Efecto de la Temperatura

Las curvas termogravimétricas isotérmicas graficadas en la Figura 2 muestran que la cloración de la mezcla presenta dos características muy definidas. El abrupto incremento que se observa en los primeros minutos de reacción corresponde a la rápida cloración del Sm₂O₃. Este proceso se lleva a cabo por transferencia de masa externa en la película. Aunque el CeO, reacciona lentamente a esta temperatura, la velocidad de cloración del Sm₂O₂ es, al menos, 3.000 veces más rápida. Una comparación de los valores de velocidad de reacción expresados como consumo en moles de Cl₂ a 950°C se muestra en la Tabla 4. En dicha Tabla, la primera columna identifica al sólido reactivo, ya sea que esté presente solo o en la mezcla. La segunda columna muestra la temperatura de reacción, la tercera columna indica el grado de reacción al cual fueron calculadas las velocidades de reacción, y la cuarta columna contiene los valores de velocidad de reacción expresada en función del consumo de moles de Cl2, considerando la estequiometría de la ecuación (1) para la cloración de Sm₂O₃ y aquella de las ecuaciones (3-4) para la cloración de CeO₂.

Como puede observarse en la Tabla 4, la velocidad de cloración de $\mathrm{Sm_2O_3}$ es aproximadamente la misma ya sea que el óxido se halle presente solo [6, 7] o en la mezcla. Esto implica que la reacción de $\mathrm{Sm_2O_3}$ con $\mathrm{Cl_2}$ a diferentes temperaturas es casi independiente de la presencia de $\mathrm{CeO_2}$ en la mezcla. Esto es confirmado no solo por los valores tabulados en la cuarta columna de la Tabla 4 sino que también es corroborado por el análisis de la microestructura del sólido.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido muestran que las partículas de SmOCl obtenidas a partir

de la cloración de la mezcla no presentan diferencias marcadas con aquellas partículas de SmOCl obtenidas a partir de la cloración individual de este óxido. Esto nos permite concluir que no se presentan interacciones ni entre el CeO₂ y el Sm₂O₃ ni del primer óxido con el SmOCl. La identidad de estos productos de cloración fue confirmada por balances de masa, DRX y análisis EDE. Los difractogramas y las imágenes de estos productos de reacción pueden observarse en las Figuras 4 y 5.

El método de cloración y la posibilidad de separación

Las cloraciones individuales de CeO₂ [6] y de Sm₂O₃ [7] fueron previamente estudiadas. De estos trabajos, se llegó a la conclusión que ambos óxidos presentaban grandes diferencias en sus puntos de comienzo de reacción, en los rangos de temperaturas de reacción y en sus velocidades de reacción. De ellos, el Sm₂O₃ es el que presenta menor temperatura de inicio, mayor rango de temperaturas y velocidad de reacción. Estas características de las cloraciones individuales se conservan cuando la mezcla de estos dos óxidos es clorada. Cada uno de los óxidos reacciona en su propio rango de reacción a aproximadamente la velocidad de reacción y proporcionando los mismos productos de reacción correspondientes a sus cloraciones individuales.

Estas tres características pueden ser explotadas con el objetivo de separarlos. Una separación parcial puede ser llevada a cabo en un ciclo que combine la cloración de la mezcla a baja temperatura y la descomposición de SmOCl a alta temperatura. A 350°C, el $\rm Sm_2O_3$ es rápidamente clorado de acuerdo con la ecuación (1), mientras que a esa temperatura el $\rm CeO_2$ no reacciona. Luego que la cloración es llevada a cabo, la mezcla $\rm Sm_2O_3$ - $\rm CeO_2$ puede ser calentada en atmósfera inerte ($\rm N_2$ o Ar) a 800°C-950°C a fin de descomponer el $\rm SmOCl$ en $\rm Sm_2O_3$ y $\rm SmCl_2$ de acuerdo con la estequiometría de la ecuación

Tabla 4. Valores experimentales de velocidades de reacción							
Muestra	Temperatura	$\alpha = \Delta m/m_0$	Velocidad de Reacción (moles de Cl ₂ -seg-1)				
Sm ₂ O ₃	950°C	0.50	1.41.10%				
CeO ₂	950°C	0.50	1.42.10 ⁻⁰⁹				
Sm ₂ O ₃ en la mezcla Sm ₂ O ₃ -CeO ₂	950°C	0.50	1.50.10 ⁻⁰⁶				
CeO ₂ en la mezcla Sm ₂ O ₃ -CeO ₂	950°C	0.01*	1.10.10-11				

*El valor es calculado cuando el Sm $_2$ O $_3$ en la mezcla alcanza el α =0.50. Las variaciones de masa son estimadas considerando que solamente el Sm $_2$ O $_3$ reacciona. El símbolo m $_0$ representa la masa inicial del óxido, el símbolo Δ m es la diferencia entre m(t) y m $_0$ y α es el grado de reacción.

(5). El SmCl₃ es extraído del sistema por el flujo gaseoso, y luego que este cloruro es evacuado el residuo restante es clorado nuevamente hasta que todo el Sm₂O₃ haya reaccionado.

CONCLUSIONES

El estudio combinado del efecto de la temperatura en la cloración de la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 llevado a cabo por las técnicas de termogravimetría bajo atmósfera controlada, DRX y EDE llevó a la conclusión que el Sm_2O_3 y el CeO_2 en la mezcla son clorados en forma casi independiente. Cada uno mantiene las características de las cloraciones individuales, reaccionan a la misma temperatura, con la misma velocidad y en el mismo rango de temperaturas. Estas características son utilizadas para separarlos. A fin de llevar a cabo este objetivo, se propone un método de separación parcial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **1. Kilbourn**, B. T. *Metallurgical Applications of Ytrium and the Lanthanides*. JOM, p 22-25, 1988.
- **2. Morteani**, G. *The rare earths: their minerals, production and technical use.* Eur. J. Mineral, 3, p 641-650, 1991.
- **3. Brugger**, W.; **Greinacher**, E. A. A process for direct chlorination of rare earth at hich temperatures on a production scale. JOM, p 32-35, 1967.
- **4. Ivantshentsev**, Y. I.; **Khryaeva**, T. A.; **Stoyanova**, M. I. *K vosopru pollucheniya oksikloridov lantanoidov*. Zh. Prikl. Khim., 48, p. 2361-2365, 1975.

- **5. Gupta**, C. K.; **Krishnamurthy**, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Int. Mat. Rev, vol. 37, 5, p. 197-243, 1992.
- **6. Esquivel**, M. R.; **Bohé**, A. E.; **Pasquevich**, D. M. *Cloración de Óxido de Samario*. Anales de la XVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN), 1999.
- 7. Esquivel, M. R.; Bohé, A. E.; Pasquevich, D. M. Cloración y Carbocloración de Óxido de Cerio. Anales de la XVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN), 2000.
- 8. Bernal, S.; Botana, F. J.; Pintado, R.; García, R.; Rodríguez Izquierdo, J. M. *Characterization of Samaria Samples Stabilized in Air.* Thermochim. Acta, 137, p 319-330, 1989.
- **9. Pasquevich**, D. M.; **Caneiro**, A. A. Thermogravimetric Analyser for Corrosive Atmospheres and Its Application to the chlorination of ZrO_2 -C Mixtures. Thermochim. Acta, 156, p 275-283, 1989.
- **10. Cotton**, S. *Lanthanides & Actinides*. McMilian, London, 1991.
- **11. Brown**, D. *Halides of the Lanthanides & Actinides*. Wiley-Interscience, New York, 1968.
- **12. Boghosian**, S.; **Papatheodorou**, G. N. *Halide Vapors and Vapor Complexes*. Cap 157, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". North Holland, 1996.
- **13**. **Roine**, A. *HSC Chemistry*. Outokumpu Research, Oy, Finland, 1994.
- **14. Kilbourn**, B. *A lanthanide lanthology Part II*. Molycorp Inc., 1994.