

CLORACIÓN DE OXIDO DE EUROPIO

F.J. Pomiro^{(1)*}, G.G. Fougá^(1,2), A.E. Bohé^(1,2,3)

(1) Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Carlos de Bariloche, Argentina, Av. Bustillo 9500. San Carlos de Bariloche. Río Negro.

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

(3) Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue.

*pomiro@cab.cnea.gov.ar

El europio es uno de los elementos clasificados como Lantánidos y se encuentra dentro del grupo de tierras raras. Éste lantánido se halla en la naturaleza en minerales como la monacita ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO₄), la xenotima (YPO₄) y la bastnasita ((Ce,La,Dy)[(CO)₃F]), representando el 0.5 ppm de la corteza terrestre. Es utilizado principalmente por su comportamiento luminescente único, en efecto las emisiones de radiación de este elemento son una de las más puras en obtención de colores como el azul y el rojo. Dichas propiedades hacen que los compuestos de europio sean aptos para aplicaciones como en fibras ópticas, lámparas fluorescentes, aplicaciones médicas y bioquímicas (1,2).

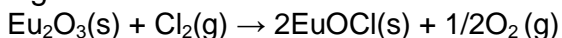
La cloración directa es un método extractivo para la producción de cloruros de tierras raras, y constituye una manera de recuperación y separación de tierras raras de mezclas de óxidos y sales (3).

Con el objetivo de determinar la estequiometría y cinética de cloración de Eu₂O₃(s) se midieron los cambios de masa ocurridos durante las reacciones de cloración utilizando un sistema termogravimétrico de alta resolución (TGA) (4). Este sistema consiste en una electrobalanza (Cahn Instruments Inc., Model 2000), un reactor tubular de vidrio de sílice, una línea de gases y un sistema de adquisición de datos y tiene una sensibilidad de ± 5 µg operando en un caudal total de gases entre 2 y 8 l.h⁻¹, en el rango de temperatura ambiente a 950 °C.

Se utilizó como reactivo inicial óxido de Europio (III) comercial (99.99% de pureza), Ar(g) 99.99% (AGA, Argentina) y Cl₂(g) 99.8% (INDUPA, Argentina). Se caracterizaron el reactivo sólido y el producto final de la reacción, mediante difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 1 y 2 se presentan los difractogramas del reactivo inicial y el producto final respectivamente.

La termogravimetría no isotérmica de la cloración de Eu₂O₃ se muestra en la figura 3, en dicha figura se observa que la reacción comienza a los 250 °C y finaliza a los 500 °C con una ganancia de masa de 15.5 % debido a la formación de EuOCl.

Estos resultados confirman que la reacción de cloración del Eu₂O₃ sigue la siguiente reacción:



Para la determinación de la etapa controlante de la velocidad de reacción fueron analizadas la influencia de la masa, del flujo gaseoso reactivo, de la presión

parcial de cloro y de la temperatura de la reacción. Se encontró que el sistema se encuentra en control químico para temperaturas menores a 400 °C, con una energía de activación de 116 ± 4 kJ/mol. Se determinó la dependencia de la velocidad de cloración con la presión parcial de $\text{Cl}_2(\text{g})$, con un orden de reacción con la P_{Cl_2} de 0.54. Las curvas de conversión en función del tiempo fueron analizadas con la descripción de Johnson-Mehl-Avrami para mecanismos de nucleación y crecimiento (5). Finalmente, se desarrolló una ecuación de velocidad global que incluyen los parámetros nombrados anteriormente.

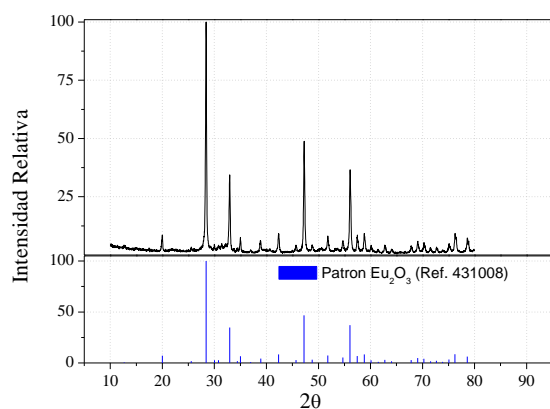


Figura 1. DRX de Eu_2O_3 .

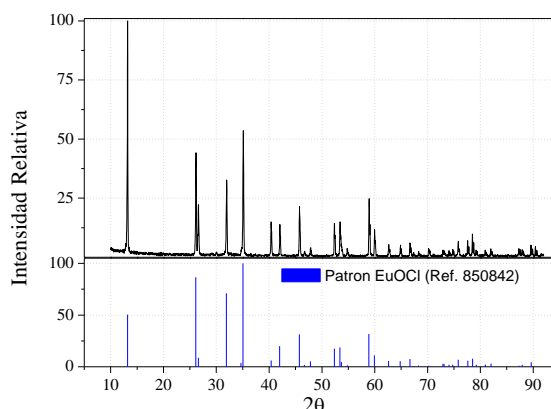


Figura 2. DRX de EuOCl .

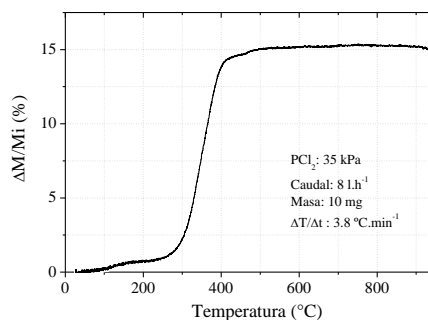


Figura 3. Reacción de cloración no isotérmica.

Referencias.

1. Extractive Metallurgy of Rare Earths, C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, 2005, p. 29, 58-64, CRC Press, London.
2. Europium, S. P. Sinha, 1967, p. 5, 52, Springer-Verlag, New York
3. M. Gimenes, H. Oliveira, H. Metall. Trans. B, 2001, 32, p. 1007-1013.
4. Pasquevich, D. M.; Caneiro, A. M. Thermochem. Acta 1989, 156, 275-283.
5. Avrami, M. J. Chem. Phys. 1939, 7 (12), 1103-1113.