

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1983

00.83.04
(03.83.00)
CNEA-NT-14/83

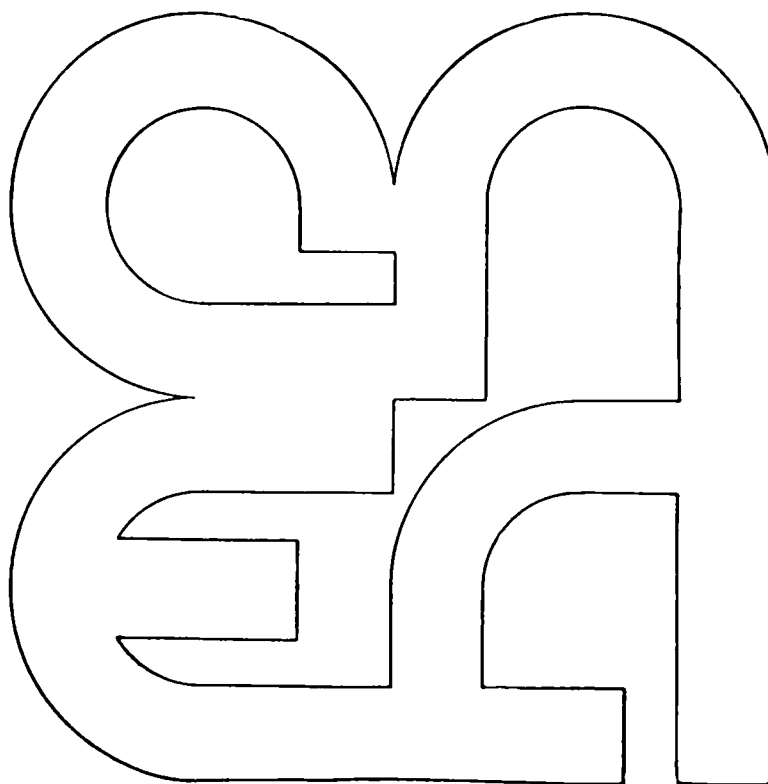
Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1981 - 1982

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones



BUENOS AIRES - AGOSTO 1983

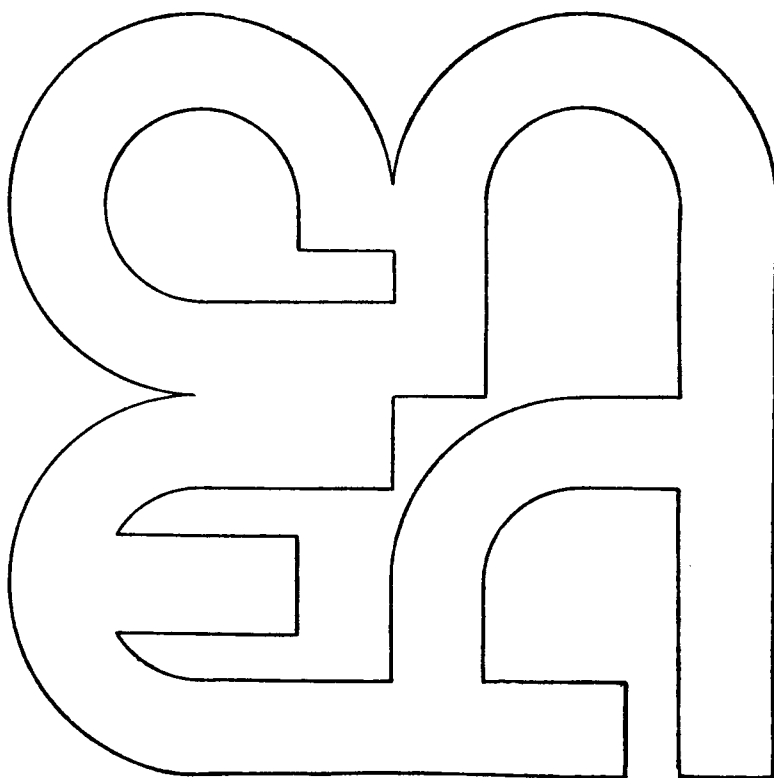
Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1981 - 1982

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones



BUENOS AIRES - AGOSTO 1983

INTRODUCCION

Este es el tercer Informe de Actividades del Departamento Química de Reactores que fuera creado el 9 de junio de 1976.

El objetivo del Departamento es brindar servicios y asesoramiento en aspectos de química del agua y química de reactores a Centrales Nucleares en todas sus fases: diseño, construcción, puesta en marcha y cierre de plantas.

Durante el período 1981-1982, el Departamento consolidó su estructura científico-tecnológica. Personal previamente entrenado se perfeccionó en centros de excelencia en el exterior en temas vinculados a la termodinámica y electroquímica de soluciones acuosas a alta temperatura y a las propiedades de interfaces óxido-vapor en agua a alta temperatura, también se entrenaron en Centros que brindan servicios directos a Centrales Nucleares, como Ontario-Hydro (Canadá) y Kraftwerk Union AG (República Federal Alemana).

Los servicios solicitados al Departamento fueron más numerosos y de mayor envergadura que en años anteriores, requiriendo un gran esfuerzo y dedicación de su personal. Entre ellos debe destacarse los que se realizaron por pedido conjunto de la Central Nuclear Atucha I (CNA I) y del Proyecto Atucha II (CNA II) sobre el sistema secundario y primario. El primero permitió la obtención de resultados propios que permitieron tomar decisiones para el diseño del sistema secundario de la CNA II; y el segundo, además de arrojar un protocolo, para la CNA I, (para paradas, arranques y perturbaciones de la Central) que permite controlar y disminuir la pendiente de crecimiento de los campos de radiación de la Central, sirvió

para rediseñar el sistema de limpieza del circuito primario de CNA II. También se colaboró con la Central Nuclear en Embalse (CNE) en el acondicionamiento del circuito primario y en la recepción de distintos sistemas del reactor.

El Departamento actúa como subcontratista de ENACE S.A. para la realización de los estudios y pruebas de funcionamiento y optimización que permitan establecer la ingeniería básica del sistema encargado de la eliminación del carbono-14 para la CNA II.

Los servicios que ha realizado el Departamento, en este período, demandaron 250 meses-hombre (ver detalle en el Apéndice).

La investigación orientada fue también fuertemente incrementada (ver Apéndice) además de su producto natural, la publicación científica, algunas de ellas dieron origen a desarrollos concretos que en un caso llevaron a formular una patente de invención que permite a la Argentina poseer tecnología propia en un área de gran competencia internacional como es la descontaminación de Centrales Nucleares.

Quisiera destacar el continuado y decidido apoyo brindado al Departamento por el Señor Director de Investigación y Desarrollo Dr. Hugo Juan ERRAMUSPE y el Señor Gerente de Investigaciones Dr. Rómulo Luis CABRINI.

Los resultados de la actividad del Departamento, no hubieran podido ser los mismos, sin la intensa colaboración prestada por la Dirección de Centrales Nucleares y por ENACE S.A. traducida no sólo en los requerimientos solicitados, sino también fomentando la formación de equipos de trabajo multidisciplinarios con personal de Centrales y del Departamento. Este mecanismo permitió el mutuo enriquecimiento intelectual y la obtención de soluciones prácticas a los problemas.

En muchos de los estudios que encaró el Departamento tanto en el área de servicios como el de investigación, em

pleo no sólo su infraestructura sino también la de otras unidades de la CNEA, entre ellos quisiera agradecer muy especialmente la colaboración prestada por el Departamento Prospectiva y Estudios Especiales, el de Moléculas Marcadas, el Departamento de Física, el de Radiobiología, al Departamento de Química, al Departamento de Materiales y Elementos Combustibles.

Quisiera agradecer la tarea editorial de la Dra. S. Liberman, quien hizo posible la preparación de este Informe, a la Secretaría del Departamento quienes realizaron la preparación del manuscrito y al Sr. Binda por haber aportado su valiosa experiencia durante su impresión.

A.J.G. Maroto

INDICE

	página
1 Propiedades superficiales de partículas de crud sintético.....	1
2 Formación de partículas esféricas de ferri- ta de níquel como modelo de productos de corrosión.....	8
3 Mecanismo de formación de partículas mono- dispersas de hematita.....	14
4 Transformaciones hidrotérmicas de fase de óxidos de hierro (III). La transformación de akaganeíta en magnetita.....	19
5 Cinética de la disolución de magnetita en soluciones de ácido tioglicólico.....	26
6 Influencia de polielectrolitos sobre la ci- nética de reacciones heterogéneas. Disolu- ción de magnetita con ácido tioglicólico...	33
7 Cinética de la disolución de magnetita con ácido oxálico.....	39
8 Mecanismos de disolución de óxidos metáli- cos por agentes quelantes ácidos.....	45
9 Adsorción de EDTA y de complejos Fe-EDTA sobre magnetita y el mecanismo de disolu- ción de magnetita por EDTA.....	52
10 Morfología y composición de óxidos de hie- rro crecidos y depositados sobre hierro me- tálico.....	58
11 Redeposición de partículas durante una des- contaminación. Uso de dispersantes para su disminución.....	63
12 Estudio cinético de la descontaminación de acero al carbono con soluciones CANDECÓN..	69
13 Descontaminación química de reactores nu- cleares. I. Estudios de disolución de óxi- dos en laboratorio.....	74

14	Descontaminación química de reactores nucleares. II. Estudio de disolución de óxidos y descontaminación en circuitos experimentales.....	80
15	Descontaminación química de reactores nucleares. III. Estudios de disolución del crud de la Central Nuclear Atucha.....	86
16	Control electroquímico del proceso de descontaminación AP + CITROX.....	93
17	Control de la concentración de ácido oxálico en procedimientos de descontaminación química de superficies radiactivas.....	99
18	Procedimiento para descontaminación de superficies metálicas que han estado en contacto con agua contaminada radiactivamente a alta temperatura y presión. Patente de Invención Argentina N° 290.066.....	106
19	Ensayos de calificación para el procedimiento de descontaminación de las bombas QF de la Central Nuclear Atucha I.....	107
20	Estudios de superficies de aceros sometidos a distintas condiciones redox en agua a alta presión y temperatura.....	109
21	Modelo de generación y transporte de actividad en Centrales Nucleares tipo Atucha..	115
22	Reseña sobre el comportamiento a la corrosión de las aleaciones 600, 690 y 800 como material de tubos de generadores de vapor en PWRs.....	121
23	Estudio de la corrosión bajo tensiones de la aleación 800, mediante el ensayo CERT, en medio acuoso a 290°C.....	125
24	Influencia de la concentración cáustica, de cloruros y de oxígeno en la corrosión bajo tensiones de la aleación 800 en medios acuosos a temperaturas alrededor de los 300°C.....	130
25	Termodinámica y estructura de soluciones de electrolitos: su estado actual.....	134

26	Estimación de propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de electrolitos a altas temperaturas.....	143
27	Constantes de disociación de bases débiles en D_2O utilizando electrodos selectivos a iones.....	149
28	Comportamiento del electrodo Hg-OHg en soluciones alcalinas en el rango de temperaturas 298-363 K.....	154
29	Comportamiento de electrodos de Hg, OHg/OH ⁻ en soluciones acuosas alcalinas hasta 460 K.....	161
30	Evaluación crítica de la solubilidad de gases inorgánicos simples en agua a alta temperatura.....	168
31	Aspectos termodinámicos de la solubilidad de gases en líquidos a temperaturas mayores que la de ebullición normal del solvente.....	174
32	Contribución del término de formación de cavidad (esfera rígida) a la solubilidad de gases simples en agua.....	184
33	Solubilidad de H_2 y N_2 en agua en un amplio rango de temperaturas. I. Descripción del sistema experimental.....	188
34	Sistema experimental para determinar solubilidad de gases en líquidos a presiones bajas.....	193
35	Distribución de gases en H_2O y en D_2O en equilibrio líquido-vapor a distintas temperaturas.....	196
36	Sorción de mezclas de vapores de metanol-agua por resinas de intercambio catiónicas.....	202
37	Radiólisis de soluciones de nitrato de gadolinio.....	208

38	Química del iodo en soluciones acuosas a alta temperatura: Estudio experimental del equilibrio $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$	213
39	Acuación del enlace Fe-N en el anión pentaciano (ligando) ferrato (2-): Efectos electrónicos y del medio.....	220
40	Ruptura térmica de enlaces Fe-L en complejos del tipo $Na_x(CN)_5L \cdot xH_2O$ y su correlación con cinética en solución.....	227
41	La reducción del complejo férrico del ácido nitrilotriacético por hidracina.....	232
42	Interacciones de la morfolina con iones metálicos. Complejos de cobre.....	238
43	Preparación y propiedades espectrales de complejos de fórmula general $Na_x(Fe(CN)_5L) \cdot xH_2O$	243
44	Titulaciones potenciométricas a alta temperatura y presión.....	249
45	Determinación espectrofotométrica de hierro en bajas concentraciones. Método TPTZ.	254
46	Filtración de suspensiones acuosas de magnetita y hematita monodispersas por aplicación de altos gradientes de campo magnético.....	256
47	Filtración magnética en suspensiones acuosas de magnetita. Efecto del caudal, concentración y temperatura.....	264
48	Influencia de la temperatura en la retención de magnetita en lechos granulares de grafito.....	271
49	Influencia de la relación de tamaños grano/partícula en la retención de óxidos de hierro en lechos profundos de grafito....	277
50	Degradación térmica de resinas de intercambio iónico de uso en sistemas de limpieza..	282
51	Descomposición hidrotérmica de resinas de intercambio iónico.....	288

52	Generación y transporte de productos de corrosión en el sistema secundario de la Central Nuclear Atucha I.....	294
53	Modelo de transporte de amoníaco e hidracina en circuitos secundarios de Centrales Nucleares.....	295
54	Determinación de deuterio en el sistema primario de la Central Nuclear Atucha.....	303
55	Limpieza mecánica y química del evaporador del sistema de tratamiento de efluentes líquidos radioactivos (TR3) de la C.N.A. I...	307
56	Análisis de laboratorio de filtros para yodo.....	314
57	Resumen de servicios de gran envergadura...	317

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES	321
PUBLICACIONES.....	325
ASESORAMIENTOS Y PRESTACION DE SERVICIOS.....	337
SEMINARIOS.....	340
CURSOS Y CONFERENCIAS.....	341

1. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE PARTICULAS DE CRUD SINTETICO

M.A. Blesa, N.M. Figliolia*, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto y S.I. Passaggio.

Introducción

En trabajos anteriores¹⁻⁵ se demostró la importancia de las interacciones superficiales entre las partículas de crud suspendidas en el fluido del primario y la superficie de las vainas de los elementos combustibles en el fenómeno de deposición de partículas y su consiguiente activación.

En vista del papel que juega la magnetita en la corrosión de los aceros al carbón en condiciones reductoras⁶, y en la composición del crud de la Central Nuclear Atucha I, los trabajos anteriores se refirieron esencialmente a las interacciones entre dicho óxido de hierro y el dióxido de circonio.

En el presente trabajo se continúa con los estudios descriptos, con dos objetivos definidos:

- 1) Extender la validez del modelo a condiciones de temperatura superiores a la ambiente, para lo cual se ha buscado determinar los parámetros que caracterizan la interfaz magnetita-agua a temperaturas más elevadas.
- 2) Analizar las variaciones que introduce en dichos parámetros la sustitución parcial de iones hierro (II) por cobalto (II) en la red de magnetita. Estos estudios son de importancia, ya que el ^{59}Co , que genera el ^{60}Co por activación, se encuentra asociado a la magnetita. La primera etapa de dicha sustitución consiste en la adsorción, y los cambios que produce esta adsorción en la interacción de la magnetita con los elementos combustibles, ya han sido estudiados^{7,8}. En la etapa siguiente, el cobalto se incorpora hi-

* Departamento Seguridad Nuclear-Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad Nuclear-C.N.E.A.

drotérmicamente a la red de magnetita⁹, y los cambios superficiales que se producen son descriptos en este trabajo.

Experimental

Se sintetizaron ferritas de Co de distinta estequiometría según el método que se basa en la transformación oxidativa que sufre el óxido ferroso hidratado Fe(OH)_2 por acción de los iones nitrato, del aire, o aún de la propia agua¹⁰⁻¹².

Las ecuaciones químicas se muestran en la Tabla I.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectrofotometría de absorción atómica, difracción de Rayos X, espectroscopía Mössbauer, y microscopía electrónica de barrido.

Tratamiento de Datos

A partir de las curvas de titulación potenciométrica se construyeron las curvas de densidad de carga superficial en función del pH; para ello se utilizó la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\alpha_o &= F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{HO}^-}) \text{ C/cm}^2 \\ &= F(C_B - C_A + \text{H}^+ - \text{HO}^-)/A\end{aligned}$$

donde C_A y C_B son las concentraciones de ácido y base después de la adición, F es la constante de Faraday, A es el área superficial de la suspensión (cm^2/l) y Γ_{H^+} e Γ_{HO^-} son las densidades superficiales de protones e hidroxilos respectivamente (Figuras 1, 2 y 3).

Las curvas de trazo continuo corresponden al modelo de Stumm¹³. En dicho modelo la generación de cargas sobre la superficie de óxidos se debe a dos reacciones fundamentales.



De esta forma podemos expresar la densidad de carga superficial como:

$$\sigma_o = B\{[\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-]\} \quad (3)$$

Haciendo un balance de masa para las especies tenemos

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] \quad (4)$$

donde $[\text{SOH}]_T$ representa la cantidad total de sitios ionizables, valor que se determina experimentalmente.

Las constantes de equilibrio dependen de la carga superficial por la influencia electrostática de los grupos superficiales cargados, de esta forma las mismas se pueden expresar:

$$K_{ai}^s = K_{ai}^{int} \exp\left(-\frac{F\psi_o}{RT}\right) \quad (5)$$

donde ψ_o es el potencial superficial cuya relación con σ_o está dada a través de la capacidad C.

$$C = \sigma_o / \psi_o \quad (6)$$

Por medio de un programa computacional que combina las seis ecuaciones anteriores se construyeron las curvas teóricas de σ_o versus pH usando los valores experimentales de las constantes de equilibrio. Dichos valores se obtuvieron graficando $\log K_{a1}^s$ y $\log K_{a2}^s$ versus σ_o y extrapolando a $\sigma_o = 0$.

En la Tabla II se detallan los valores de pK_{ai}^{int} en función de la fuerza iónica a diferentes temperaturas para magnetita, así como los correspondientes puntos de carga cero.

La concordancia entre el modelo y los datos experimentales se muestran en las Figuras 1, 2 y 3, en las cuales los trazos llenos corresponden a las curvas teóricas.

Para comprender la importancia de la sustitución de hierro (II) por otros iones (II) en dicho fenómeno, se sintetizaron las ferritas de cobalto

presentadas en la Tabla III y se determinaron las curvas correspondientes de movilidad electrocinética en función del pH (Figura IV) y densidad de carga superficial. Se obtuvieron así los valores incluidos en la Tabla IV de punto de carga cero ($\sigma_0 = 0$) y punto isoeléctrico ($\xi = 0$). Las diferencias entre ambos valores son explicables parcialmente por las dificultades experimentales; más importante es la aproximada constancia de ambos valores en casi todo el rango de composición. Esto indica que los valores de bibliografía¹⁴ son erróneos y que todas las predicciones hechas para la deposición de magnetita sobre los elementos combustibles son válidas para las ferritas de cobalto. Conclusiones análogas se alcanzaron recientemente para las ferritas de níquel¹⁵.

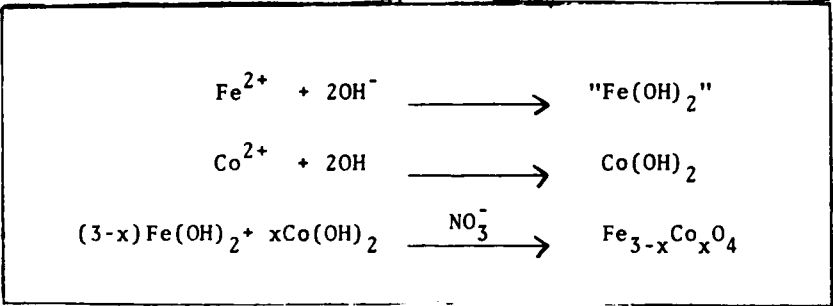


TABLA I

T(K)	KNO ₃	pK ^{int} _{a1}			pK ^{int} _{a2}			p.z.c.
		10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	
303		5.19	4.65	4.02	8.43	8.84	8.97	6.8
323		4.775	4.35	4.14	8.08	8.32	8.58	6.45
353		4.19	3.79	3.79	7.68	7.97	8.00	6.0

TABLA II

Muestra	Fórm. teór.	% Fe _t	% Co _t	% Fe _a	% Co _a	Fórmula
1	Fe _{2,8} Co _{0,2} O ₄	67,4	5,1	66,9	4,5	Fe _{2,79} Co _{0,18} O _{4,17}
2	Fe _{2,6} Co _{0,4} O ₄	62,4	10,1	62,1	9,7	Fe _{2,60} Co _{0,39} O _{4,12}
3	Fe _{2,4} Co _{0,6} O ₄	57,4	15,1	57,8	14,4	Fe _{2,42} Co _{0,57} O _{4,06}
4	Fe _{2,2} Co _{0,8} O ₄	52,5	20,1	53,4	18,9	Fe _{2,22} Co _{0,74} O _{4,05}
5	Fe _{2,1} Co _{0,9} O ₄	50,0	22,6	50,2	22,3	Fe _{2,09} Co _{0,88} O _{4,00}

TABLA III

x	p.c.c.	p.i.e.
0,0	6,7	7,0
0,2	5,7	7,4
0,4	6,4	7,0
0,6	6,7	7,3
0,8	6,7	7,7
0,9	6,7	7,5
1,0	7,7	7,8

TABLA IV

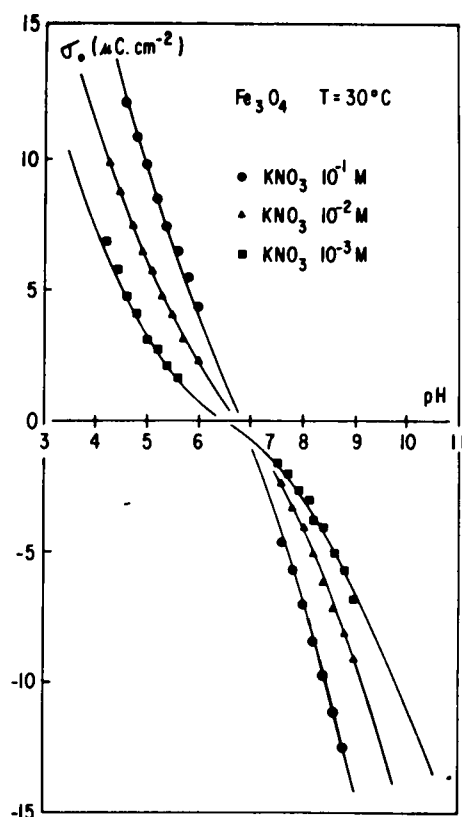


Figura I

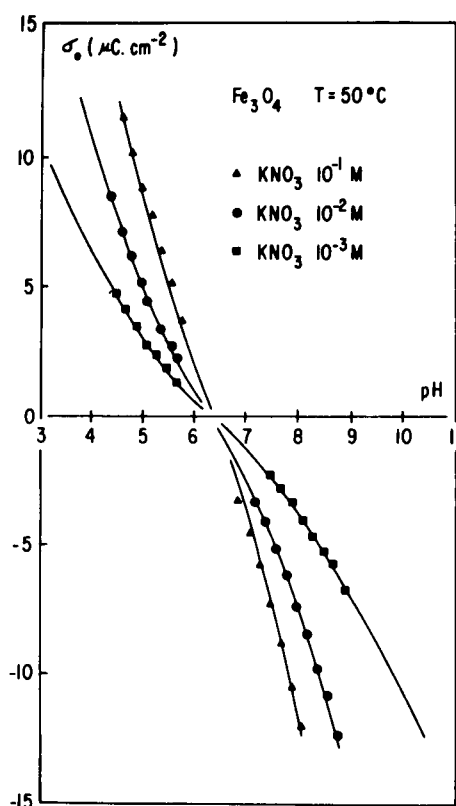


Figura II

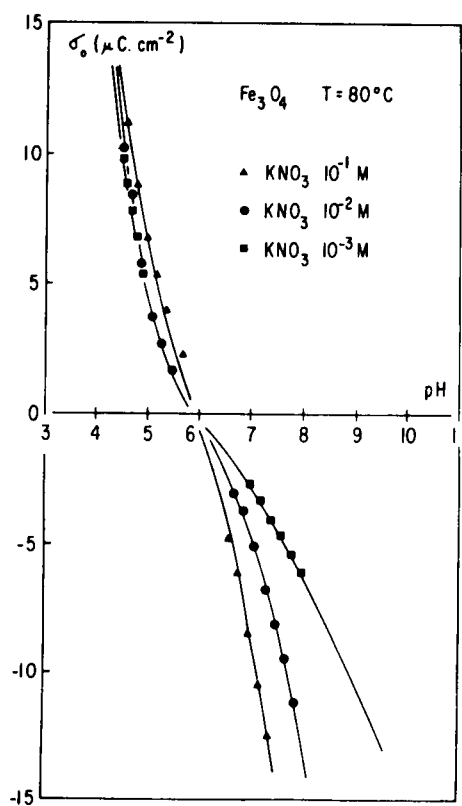


Figura III

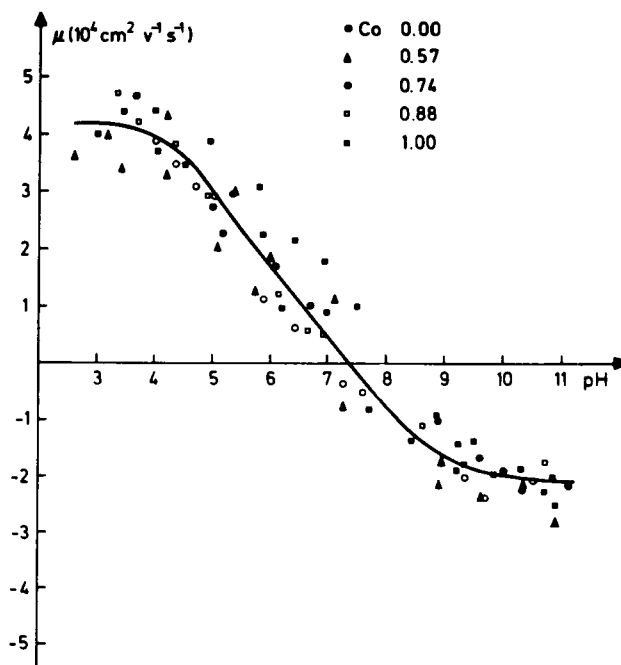


Figura IV

- 1.- S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; Actas de la VII Reunión Científica de la A.A.T.N., pág. 41 (1978).
- 2.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni; en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. 2", Editor: British Nuclear Energy Society, pág. 117 (1980).
- 3.- A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; VIII Reunión Científica de la A.A.T.N., Buenos Aires (1979).
- 4.- G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; IX Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 5.- S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; IX Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 5b.- M.A. Blesa, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni; IX Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 6.- E.C. Potter y G.M. Mann, 2nd Int. Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston, Texas, pág. 872 (1966).
- 7.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni; II Congreso Argentino de Fisicoquímica, Carlos Paz (1980).
- 8.- M.A. Blesa, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni; Colloids and Surfaces, 5, 197 (1982).
- 9.- A.R. Gainsford, M.J. Sisley, T.W. Swaddle y P. Bayliss; Canad. J. Chem. 53, 12 (1975).
- 10.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia; VIII Reunión Científica de la A.A.T.N., Buenos Aires (1979).
- 11.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem., 43 1489 (1981).
- 12.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia; en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. 2", Editor British Nuclear Energy Society, pág. 171 (1980).
- 13.- W. Stumm, C.P. Huang y S.E. Jenkins; Croat. Chem. Acta, 42 223 (1970); L. Sigg y W. Stumm; Colloids and Surfaces 2, 101 (1981).
- 14.- S. Kittaka y T. Morimoto; J. Coll. Interf. Sci. 75, 398 (1980).
- 15.- A.E. Regazzoni; comunicación personal.

2. FORMACION DE PARTICULAS ESFERICAS DE FERRITA DE NIQUEL COMO MODELO DE PRODUCTOS DE CORROSION

A.E. Regazzoni y E. Matijević*

Introducción

Los estudios de investigación básica y de simulación requieren de la disponibilidad de óxidos sintéticos que representen las propiedades de los productos de corrosión naturales. Es por ello necesario desarrollar técnicas de preparación de tales óxidos, las que por otra parte darán información acerca de los procesos involucrados durante la formación de los mismos. En este trabajo se describe la preparación de ferritas de níquel ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), uno de los principales productos de corrosión en Centrales Nucleares, a partir del envejecimiento en medio acuoso de hidróxido ferroso y de níquel coprecipitados en presencia de KNO_3 .

Parte Experimental

Todas las soluciones madres, KOH (0,5 M), KNO_3 (2 M), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M) y FeSO_4 (0,5 M), fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico. La solución de FeSO_4 fue acidulada a pH 2 y guardada bajo atmósfera de Ar para evitar su oxidación; esta solución fue descartada al cabo de tres días.

Los hidróxidos ferroso y de níquel fueron coprecipitados mezclando las cantidades requeridas de KNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 y KOH . Los sistemas así formados fueron envejecidos por 4 horas en un baño de aceite a $90,0 \pm 0,2$ C.

Las concentraciones de iones NO_3^- y de iones ferroso precipitados como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ fueron en todos los experimentos 0,2 M y 0,025 M respectivamente. Las concentraciones de iones ferroso en exceso y de iones OH^- en exceso

* Institute of Colloid & Surface Science y Chemistry Department, Clarkson College of Technology, Potsdam, Estados Unidos.

fueron variadas entre 0 y 0,1 M. La relación inicial Ni/Fe presente en el gel ($R_i = \text{Ni(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_2$) fue variada entre 0,2 y 4. Bajo estas condiciones todo el níquel presente en los sistemas fue precipitado como hidróxido¹.

En la mayoría de los casos el producto final consistió en una mezcla compuesta por ferrita de níquel e hidróxidos sin reaccionar. Para disolver los hidróxidos, los precipitados fueron tratados por 60 minutos con HNO_3 1 M. La ferrita de níquel, que no es atacada por HNO_3 ², fue luego repetidamente lavada con agua y secada bajo vacío a temperatura ambiente.

Los cambios durante la formación de los óxidos fueron seguidos envejeciendo sistemas de idéntica composición inicial por diferentes períodos y analizando el contenido de hierro y níquel en cada una de las fases (solución, gel y ferrita).

Los óxidos obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión y barrido, difracción de rayos X, análisis químicos y medidas de movilidad electroforética.

Resultados

El tamaño, la morfología y la composición química de las partículas dependen fuertemente de $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{exc}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{exc}}$ y R_i . En presencia de exceso de iones Fe^{2+} y cuando la concentración de exceso de iones OH^- fue inferior a 0,01 M se obtuvieron esferas de ferritas de níquel. La Figura 1, que muestra fotografías de microscopía electrónica de barrido, ilustra dos de esos sistemas.

Los diagramas de difracción de rayos X, característicos de la estructura espinela, muestran el alto grado de cristalinidad de los óxidos sintetizados.

La dependencia del tamaño y de la estequiometría de las partículas con la composición inicial de los sistemas se muestra en las Figuras 2A y 2B respectivamente.

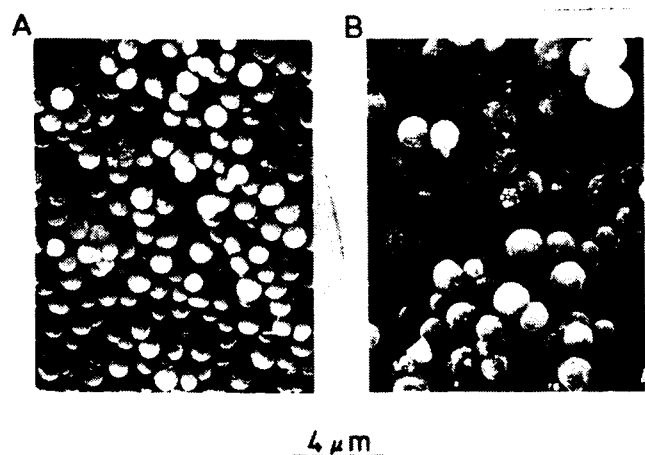


FIGURA 1

Fotografía de microscopía electrónica de barrido de partículas de ferrita de níquel formadas después de envejecer geles de hidróxidos ferroso y de níquel por 4 horas a 90 C. Sistemas compuestos por:

$[\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 0,025 \text{ M}$;

A) $R_i = 0,5$; $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{exc}} = 0,06 \text{ M}$;

B) $R_i = 0,2$; $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{exc}} = 0,01 \text{ M}$.

La Figura 3 muestra los cambios que sufren cincosistemas característicos durante el envejecimiento de los mismos. Estos cambios son presentados en términos de la variación de la distribución de níquel e hierro en las fases gel y solución.

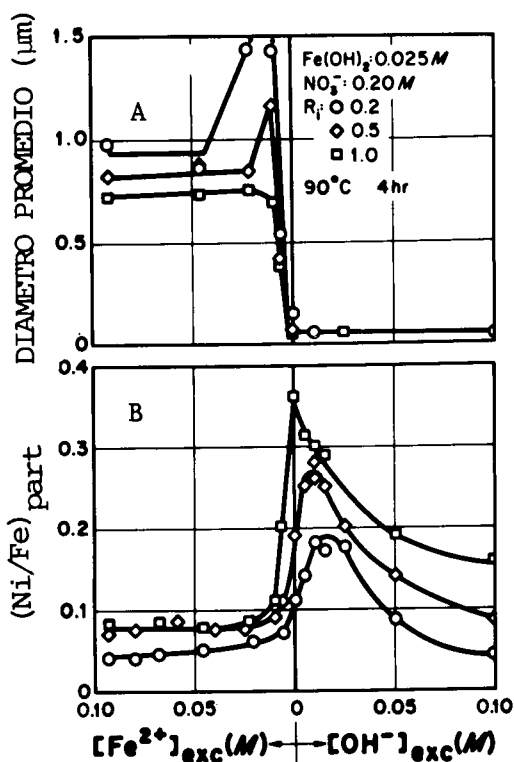


FIGURA 2

Diámetro promedio (A) y composición química (B) de partículas de ferrita de níquel formadas a partir del envejecimiento de geles de hidróxidos ferroso y de níquel en función de la composición inicial de los sistemas.

La Figura 4 presenta el efecto del pH del medio y de la composición química de las partículas sobre la movilidad electroforética de distintas ferritas de níquel.

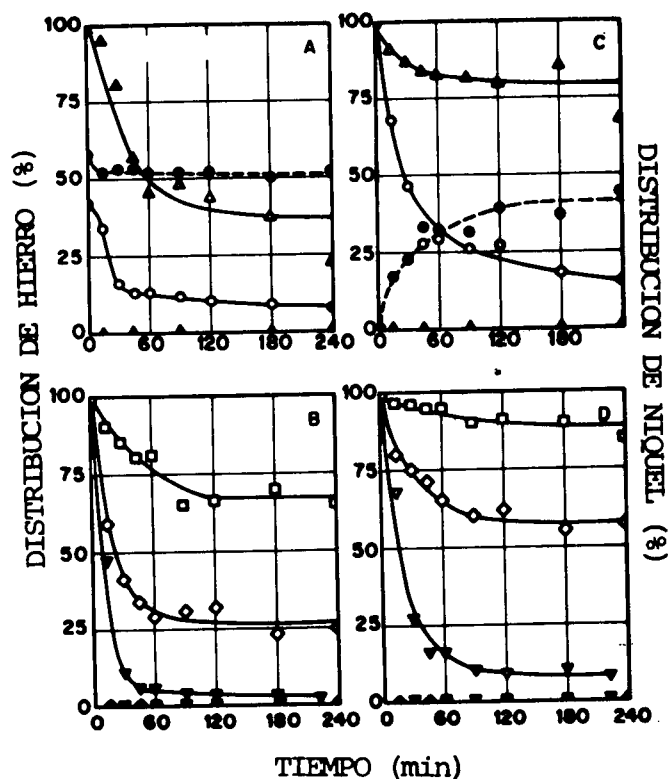


FIGURA 3

Distribución de hierro (A y B) y de níquel (C y D) entre las fases solución (puntos llenos) y gel (puntos abiertos) durante la formación de ferritas de níquel. Sistemas: (A y C) $R_i = 0,2$; (o) $[Fe^{2+}]_{exc} = 0,034$ M; (Δ) $[OH^-]_{exc} = 0,100$ M; (B y D) $[OH^-]_{exc} = 0,010$ M; (∇) $R_i = 0,2$; ($\diamond$) $R_i = 0,5$; ($\square$) $R_i = 1,0$. En todos los sistemas: $[Fe(OH)_2] = 0,025$ M; $[NO_3^-] = 0,2$ M.

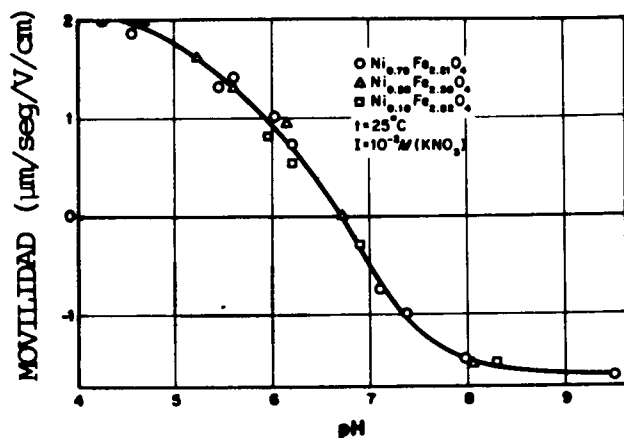


FIGURA 4

Movilidad electroforética de partículas de $Ni_xFe_{3-x}O_4$ en función del pH del medio.

Discusión

La evidencia experimental presentada en este trabajo indica que el mecanismo de formación de ferritas de níquel es análogo a aquel establecido anteriormente para magnetita³. En la primera etapa, el gel evoluciona a una fase que puede designarse como "green rust", la que luego origina partículas primarias que eventualmente coagulan para dar esferas coloidales de ferrita de níquel. En este mecanismo, la coagulación de las partículas primarias, nucleadas en el gel, determina la esfericidad y el tamaño de los sólidos; cualquier efecto que altere este paso afectará la morfología y el tamaño de los mismos. La Figura 3 muestra que después de 4 horas de envejecimiento queda una cantidad importante de hidróxidos sin reaccionar, y que ésta aumenta con el incremento de R_i . Consecuentemente, el diámetro de las partículas disminuye cuando R_i toma valores mayores (Figura 2A). A pH alcalino, el desarrollo de una alta carga superficial previene la coagulación de las partículas primarias dando así origen a sólidos más pequeños.

La formación de ferritas de níquel debe estar relacionada a la existencia de complejos mixtos del tipo Fe(II)-hidroxo-Ni(II), los cuales una vez oxidados actúan como precursores de núcleos de cristalización. Debe destacarse que complejos similares fueron detectados en el gel resultante de la coprecipitación de hidróxidos de Cu(II) y de Fe(III)⁴, y que la fase "green rust", intermediaria de la formación de magnetita, fue identificada como un complejo Fe(II)-Fe(III)⁵. Mientras que a valores de pH próximos a 7 (en presencia de exceso de iones Fe^{2+}) la fase "green rust" predomina sobre la formación de los complejos Fe(II)-hidroxo-Ni(II)⁶, éstos son destruidos en presencia de un gran exceso de OH^- ; la Figura 3 muestra que la cantidad remanente de hidróxidos se incrementa con el valor de $[OH^-]_{exc}$. Por lo tanto, ferritas ricas en níquel pueden obtenerse solamente a partir de geles precipitados en las proximidades del punto de equivalencia (Figura 2B).

El rendimiento de ferrita disminuye con el incremento de R_i (Figura 3). Evidentemente, la oxidación de los complejos Fe(II)-hidroxo-Ni(II) es inhibida por la presencia de $Ni(OH)_2$. Es probable que la composición de

estos complejos varíe con el aumento de la relación $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_2$ de manera tal que la formación de núcleos de cristalización sea imposible. Debe mencionarse que bajo estas condiciones de trabajo todo el hidróxido ferroso debería haberse convertido en magnetita³, sin embargo geles con una relación $R_i = 4$ no dieron origen a partícula alguna.

La Figura 4 muestra que las propiedades interfaciales (carga) de las distintas ferritas de níquel son independientes de sus composiciones químicas. El punto isoeléctrico es muy próximo al reportado para magnetita⁷.

Este trabajo no sólo demuestra que partículas esféricas "monodispersas" de ferrita de níquel pueden ser preparadas a partir del envejecimiento a temperaturas moderadas (90°C) de hidróxidos de níquel y ferroso coprecipitados en presencia de KNO_3 , sino que también sugiere que la formación de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ como productos de corrosión puede ser explicada por un mecanismo que involucra la cristalización de geles de hidróxidos coprecipitados en medios acuosos levemente oxidantes.

- 1.- C.F. Baes y R.E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, New York (1976).
- 2.- Inorganic Synthesis, Vol. 9, S.Y. Tyree, Jr., Ed., McGraw-Hill, New York, pág. 152 (1967).
- 3.- T. Sugimoto y E. Matijević, J. Colloid Interface Sci., 74, 227 (1980).
- 4.- M.V. Akhmanova, G.I. Malofeeva y N.P. Andreeva, Zh. Neorgan. Khim., 23, 18 (1978).
- 5.- T. Misawa, K. Hashimoto y S. Shimodaira, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4167 (1973).
- 6.- K. Kaneko y T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 747 (1979).
- 7.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni, "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", Vol. 2, pág. 177.

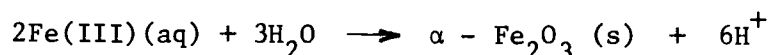
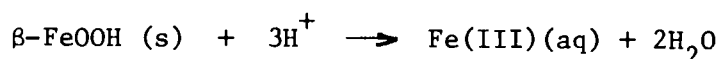
3. MECANISMO DE FORMACION DE PARTICULAS MONODISPERSAS DE HEMATITA

E.K. de Blanco, M.A. Blesa y S.J. Liberman

Introducción

Las partículas monodispersas de hematita constituyen un material ideal para los estudios de comportamiento de productos de corrosión, en temas tan variados como el modelado del crecimiento de campos de radiación como el diseño de filtros adecuados. En este trabajo se estudian algunas características del proceso de formación de dichas partículas.

Como antecedentes, se conocía que la hidrólisis de soluciones de FeCl_3 ¹ produce originalmente $\beta\text{-FeOOH}$ que se transforma en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante el envejecimiento posterior. Posner y Quirk² así como autores anteriores han señalado que esta transformación debía tener lugar por un mecanismo de disolución-reprecipitación, ya que la diferente estructura de ambas fases impedía que el fenómeno fuera topotáctico.



Experimental

Siguiendo la técnica descrita anteriormente¹ se envejecieron a 105°C durante distintos períodos de tiempo (2 a 13 días) soluciones de concentraciones FeCl_3 0,24 M y HCl 0,009 M y las muestras obtenidas fueron estudiadas por microscopía electrónica y rayos X. Paralelamente, a la misma temperatura y durante 10 días se envejecieron soluciones en las que se varió la concentración de ambos reactivos: FeCl_3 0,315 M, HCl 0,012 M y FeCl_3 0,2 M, HCl 0,008 M.

Resultados y Discusión

Los sólidos obtenidos se muestran en la Figura 1 y los resultados de su estudio por difracción de rayos X, en la Tabla 1. La reacción de transformación de akaganeíta en hematita se completa en aproximadamente seis días.

La formación de partículas monodispersas demuestra que se han separado las etapas de nucleación y crecimiento de la hematita, según el siguiente mecanismo:

1.- Formación de núcleos previa a la precipitación de akaganeíta. En solución clorhídrica existe la posibilidad de formación de núcleos de akaganeíta y hematita (éstos en mucho menor cantidad) que son distintos y difieren en particular en el contenido de cloruro.

2.- Crecimiento de los núcleos de akaganeíta. Este crecimiento tiene lugar durante el primer día de tratamiento hidrotérmico; se ve en la primera fotografía del microscopio electrónico que ya ha concluido esta etapa. La morfología de la akaganeíta es la de "varillas" muy delgadas de relación ancho/largo inferior a 0,05. Durante esta etapa los núcleos de hematita no deben sufrir grandes transformaciones.

TABLA 1

Muestra N°	Tiempo de envejecimiento a 105°C (días)	Composición (Rayos X)
69	2	β -FeOOH mayoritario; α -Fe ₂ O ₃ trazas
70	3	β -FeOOH mayoritario; α -Fe ₂ O ₃ trazas
71	6	α -Fe ₂ O ₃
73	10	α -Fe ₂ O ₃

3.- Disolución de la akaganeíta y reprecipitación como hematita. Si bien la

disolución de la akaganeíta va liberando hierro al medio en cantidades crecientes, nunca se llega a la concentración de nucleación de hematita y el único proceso posible entonces es el crecimiento de los núcleos de hematita preformados en la etapa 1. El tamaño de las partículas es por lo tanto uniforme y va creciendo a expensas de la disolución de la akaganeíta.

Es posible calcular aproximadamente la relación entre el número de nucleos de akaganeíta y hematita formados en la etapa 1. Se obtienen:

$$n(\text{ak})/n(\text{hemat}) = 5 \times 10^4$$

valor que explica la gran diferencia de tamaño entre las partículas de ambas fases.

El tamaño de las partículas monodispersas de hematita es función de las condiciones de formación. Así, el tamaño aumenta al aumentar la concentración de HCl. El aumento de la concentración de HCl favorece la formación de núcleos de akaganeíta y por lo tanto el número de núcleos de hematita formados será relativamente menor; en la posterior etapa de disolución y precipitación, se formarán por lo tanto a partir de la misma cantidad de Fe menos partículas de hematita, que serán más grandes.

Menos directa es la explicación del aumento del tamaño que también se observa cuando se aumenta la concentración de FeCl_3 , manteniendo constante la de HCl. Se observa nuevamente que la relación $n(\text{ak})/n(\text{hem})$ aumenta y ello implica probablemente que la dependencia con la concentración de hierro y la de cloruro para la formación de núcleos de hematita, es distinta.

Al aumentar simultáneamente las concentraciones de FeCl_3 y de HCl, se observa además del aumento de tamaño de las partículas (Figura 2) un aumento en la dispersión de los tamaños. Aparecen dos poblaciones de partículas bien definidas, la primera constituida por partículas más grandes y monodispersas, originada en los núcleos formados durante la etapa 1, y la segunda, menor en cantidad, formada por partículas más pequeñas originadas en una nucleación secundaria durante la etapa 3.



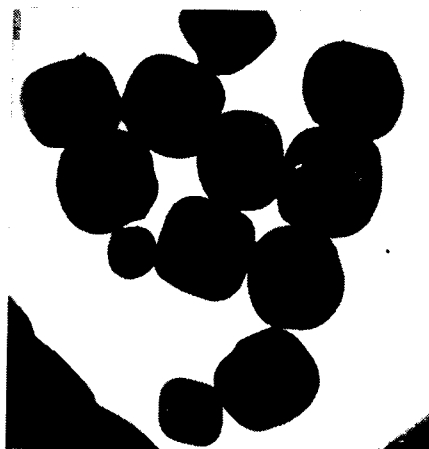
Muestra 69



Muestra 72



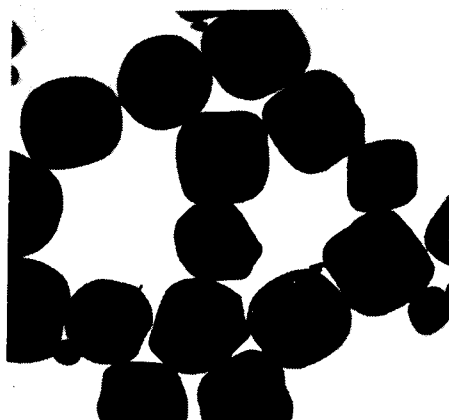
Muestra 70



Muestra 73

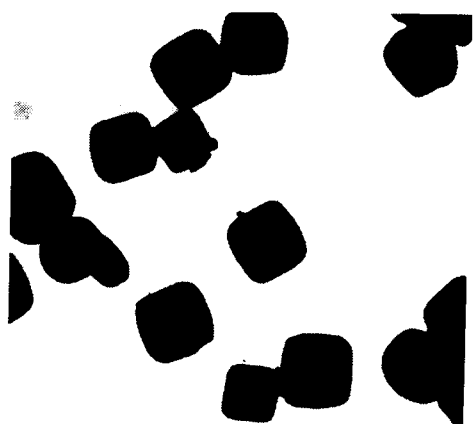


Muestra 71

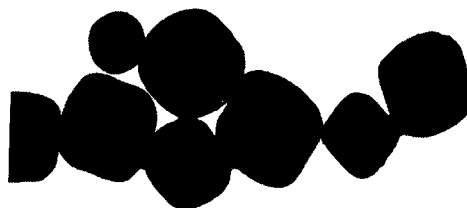


Muestra 74

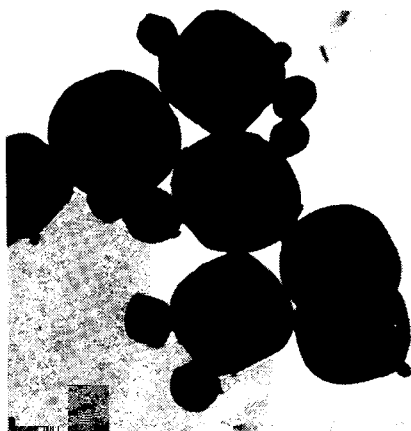
FIGURA 1



Muestra 68



Muestra 73



Muestra 67

FIGURA 2

- 1.- E. Matijević y P. Scheiner, J. Colloid Interface Sci. 63, 509 (1978).
- 2.- R.J. Atkinson, A.M. Posner y J.P. Quirk, Clays & Clay Minerals 25, 49 (1977).

4. TRANSFORMACIONES HIDROTÉRMICAS DE FASE DE ÓXIDOS DE HIERRO (III). LA TRANSFORMACION DE AKAGANEITA EN MAGNETITA.

M. Mijalchik, M. Villegas*, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto

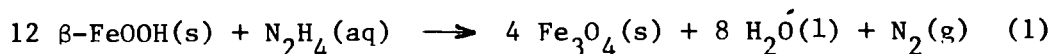
Introducción

Las transformaciones hidrotérmicas de óxidos de hierro juegan un papel fundamental en los mecanismos de generación de capas pasivantes sobre superficies de hierro y acero que deben estar en contacto con agua presurizada a altas temperaturas.

Un ejemplo práctico de nuestro interés está dado por los sistemas de transferencia de calor (circuito primario) y generación y conducción de vapor (circuito secundario) de Centrales Nucleares.

A su vez, la comprensión de los mecanismos de las transformaciones de fase de dichos óxidos, originadas por cambios químicos en condiciones hidrotérmicas, son esenciales en los esfuerzos por minimizar el crecimiento de los campos de radiación en las plantas e incluso en el desarrollo de procedimientos de descontaminación, basados en dichas transformaciones. Así, interesa no sólo la interconversión entre las diversas fases sólidas de oxocompuestos de Fe (III), sino también la formación de fases más reducidas, como la magnetita.

El objetivo del presente trabajo es discutir el mecanismo por el cual, en condiciones hidrotérmicas alcalinas, la akaganeíta (β -FeOOH) se transforma en magnetita (Fe_3O_4) de acuerdo a la siguiente ecuación:



* Departamento Prospectiva y Estudios Especiales-C.N.E.A.

Experimental

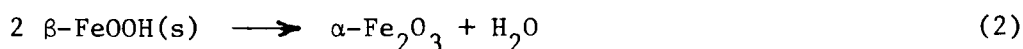
La síntesis del óxido se realizó siguiendo una técnica de Matijević¹. El óxido fue separado de la solución madre por centrifugación, lavado reiteradamente y secado a 70°C.

La caracterización del óxido obtenido se realizó por difracción de Rayos X (método Debye-Scherrer) y espectrofotométricamente, dosando Fe³⁺ a 530 nm. Su morfología fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido. El área superficial fue determinada por método B.E.T. y se hizo una curva de distribución de tamaño; estas mediciones fueron realizadas por el grupo de Materiales Combustibles (C.A.C.) El dosaje de hidracina se realizó espectrofotométricamente a 456 nm con p-dimetilaminobenzaldehído. El sistema estudiado consistió en una suspensión (perfectamente dispersada mediante ultrasonido) de 300 mg de β-FeOOH en solución de hidracina 4 x 10⁻² y 10⁻¹ M a diferentes pH (25) (11, 10 y 9), la temperatura de trabajo fue en todos los casos de 120°C.

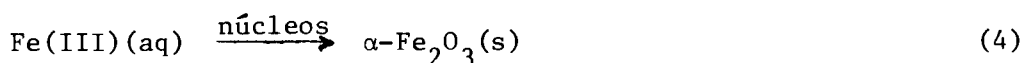
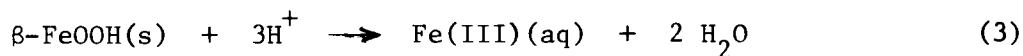
Los estudios se realizaron en una autoclave de acero inoxidable AISI 316 sin Liner de 1 l de capacidad, con cierre logrado mediante 8 bulones de acero 1040 con tratamiento térmico y junta también de acero AISI 316.

Resultados y Discusión

Es sabido que partículas sub-micrónicas de β-FeOOH se transforman hidrotérmicamente en α-Fe₂O₃ (hematita) de acuerdo a la siguiente ecuación:



demostrándose que el mecanismo es de disolución-reprecipitación², ecuaciones (3) y (4)



La fuerza impulsora es la mayor estabilidad termodinámica y consiguiente menor solubilidad de la hematita.

Existe muy escasa información sobre el comportamiento de la akaganeíta en medios hidrotérmicos alcalinos, aunque se ha informado que a pH = 12 y 65°C, la akaganeíta se transforma lentamente en α -FeOOH (goetita)³:



La naturaleza y proporción de las distintas fases de óxidos formadas dependen de las condiciones experimentales. La Tabla I resume algunos de los resultados obtenidos por difracción de Rayos X; resulta claro que dependiendo de las condiciones, pueden formarse magnetita, goetita y hematita, es decir que pueden tener lugar tanto la reacción (1) como la (2) y (4) en mayor o menor grado.

El mecanismo de la reacción (1) surge de los resultados obtenidos de los estudios por SEM que se muestran en las Figuras 1 a 4. Estas Figuras representan el cambio morfológico de las partículas de β -FeOOH a medida que progresa el tiempo en un experimento llevado a cabo a 120°C, pH₍₂₅₎ = 10

$C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 4 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_{\text{óxido}}^{\circ} = 300 \text{ mg/500 ml soluc.}$

TABLA 1

Exp	$C_{\text{N}_2\text{H}_4} \text{ (M)}$	pH	T °C	$C_{\text{óx.}}^{\circ} \text{ g l}^{-1}$	Fases formadas	Obs
1	4×10^{-2}	10	120	0,6	Fe ₃ O ₄	Hidracina activada
2	10^{-1}	10	120	0,6	Fe ₃ O ₄ M α -Fe ₂ O ₃ m α -FeOOH t	
3	10^{-1}	11	120	0,6	α -Fe ₂ O ₃ M Fe ₃ O ₄ t α -FeOOH m	
4	10^{-1}	9	120	0,6	α -Fe ₂ O ₃ M α -FeOOH m	

M: Componente mayoritario; m: Componente minoritario; t: Presente en trazas



FIGURA 1



FIGURA 2

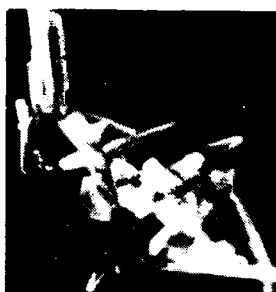


FIGURA 3



FIGURA 4

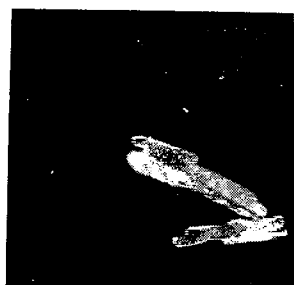


FIGURA 5

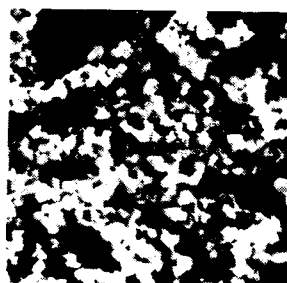


FIGURA 6

Los cambios morfológicos observados en las Figuras 5 y 6 que representan la etapa inicial y final de la reacción, confirman decididamente la hipótesis de un mecanismo de disolución-reprecipitación, sugerido por algunos resultados de Matijević⁴. En realidad, resulta claro que debe representarse el proceso de manera análoga a la transformación (2)².

La primera etapa es un proceso de disolución:

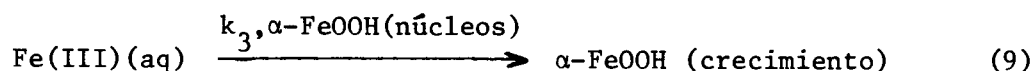
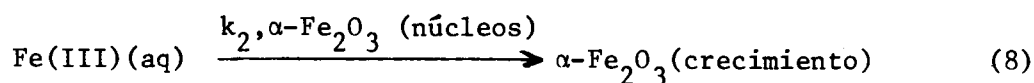
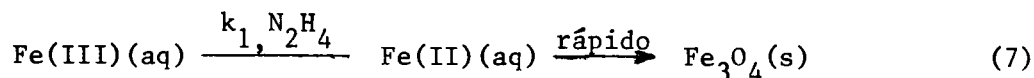


Debe recalcar que en medio alcalino, las especies solubles involucradas son diferentes a las que participan en soluciones ácidas (ecuación (3)).

De acuerdo a las Figuras 1 a 4 el papel de la hidracina sería doble; por un lado, reducir los iones Fe(III) a Fe(II) (proceso cinético) y por otro lado, generar las condiciones químicas para que la fase estable sea la magnetita (condición termodinámica).

Las consideraciones cinéticas permiten explicar la formación de va-

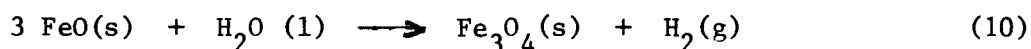
rias fases en proporciones distintas sobre la base de una competencia de tres procesos:



Las fases férricas formadas son metaestables respecto de la Fe_3O_4 pero son lo suficientemente inertes, como para aparecer estables.

Dada la estrecha relación estructural entre $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es posible una transformación topotáctica directa de la primera fase a la segunda durante el proceso.

La formación de wustita (FeO) conduciría a una fase termodinámicamente inestable por debajo de los 650°C según la ecuación de Schikorr⁶



De cualquier manera, es poco probable que se forme FeO en etapas intermedias. Lo más probable es que la etapa rápida de la ecuación (7) pueda ser representada directamente por la ecuación:



En apoyo de esta conclusión se ve en la Figura 7 el crecimiento de una partícula de Fe_3O_4 sobre una de $\beta\text{-FeOOH}$. Se puede concluir entonces que ésta actúa como centro de nucleación de la nueva fase.



FIGURA 7

Es interesante rotar que en nuestro sistema, la principal vía de consumo de N_2H_4 no es la ecuación (1). La Figura 8 muestra que en nuestros ensayos, un 23% de la N_2H_4 originalmente presente desaparece, de manera que la relación Fe transformado: N_2H_4 consumida es aprox. 12/24 contra 12/1 que prevé la ec. (1). La reacción de consumo de N_2H_4 es aparentemente una descomposi-

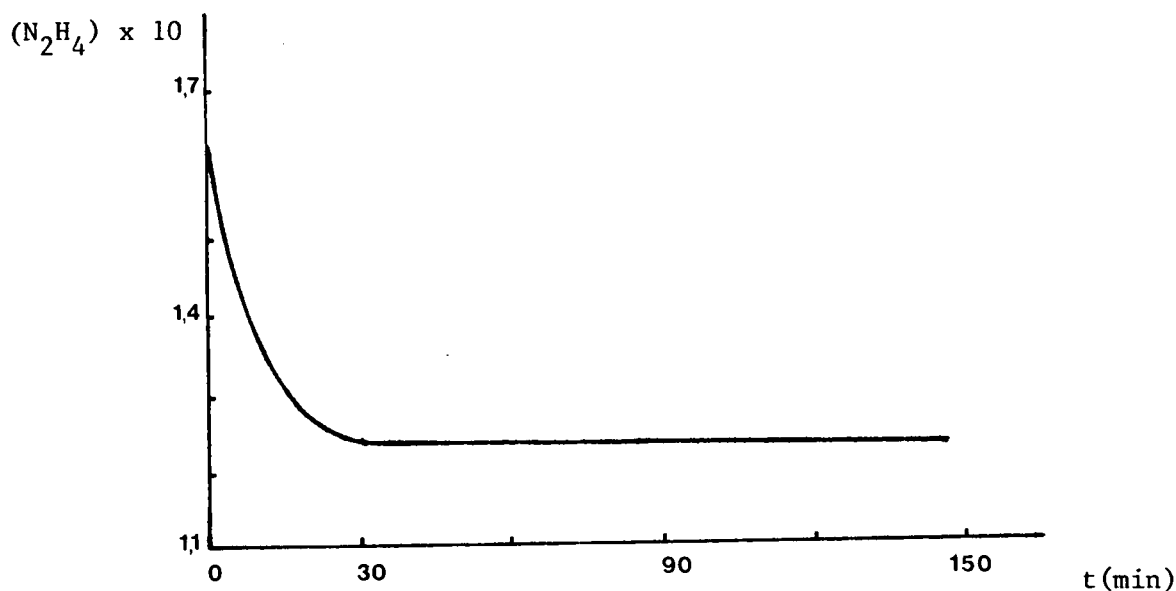
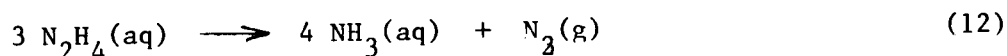


FIGURA 8

ción catalizada por el óxido en suspensión y en las paredes del autoclave.



Esta misma reacción es la responsable de la generación de NH_3 en fluidos tratados con N_2H_4 ⁷.

Es posible alterar la relación $Fe_3O_4/\alpha-Fe_2O_3$ de varias formas. Así, en principio deben esperarse distintas dependencias funcionales de los procesos (7) y (8) con la temperatura, pH y concentración de N_2H_4 . También es posible acelerar notablemente la reacción (7) usando catalizadores adecuados, de ésto se hace uso con la comercialmente llamada "hidracina activada"⁸; este tema es motivo de estudios actualmente en curso en el Departamento Química de Reactores.

- 1.- E. Matijević y P. Scheiner; J.Coll.Interf.Sci. 63, 509 (1978).
- 2.- E.K. de Blanco, S. Liberman y M.A. Blesa, XVI Congreso de Química, Córdoba, 1982.
- 3.- R.J. Atkinson, A.M. Posner y J.P. Quirk, Clays and Clay Minerals, 25, 49 (1977).
- 4.- E. Matijević, J. Coll. Inter. Sci. 84, 1 (1981).
R. Sapiieszko y E. Matijević. J.Coll.Inter.Sci. 74, 405 (1980).
- 5.- J.A. Barbero, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, Z. Phys. Chem. N.F. 124, 139 (1981).
- 6.- G. Schikorr. Z. Elektrochem. 35, 65 (1929).
- 7.- S.R.M. Ellis, Chem y Proc. Eng. 195, 5 (1979).
- 8.- L.R. Gelosa y J.W. McCarthy, Power 123, 78 (1979).

5. CINETICA DE LA DISOLUCION DE MAGNETITA EN SOLUCIONES DE ACIDO TIOGLICOLICO

E. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto

Introducción

Los métodos de descontaminación químicos han sido desarrollados tratando de balancear los tres objetivos siguientes: disolver la mayor cantidad posible de los óxidos que contienen radionucleídos tales como ^{60}Co , en el menor tiempo posible, y que el ataque al metal base sea mínimo. Para el caso de reactores que contienen una alta proporción de acero al carbono en el circuito primario, lo cual significa que el óxido principal presente es la magnetita, Fe_3O_4 , mezclas diluídas conteniendo un ácido orgánico débil, un complejante y un reductor, todos ellos convenientemente elegidos, han sido utilizados exitosamente. Es necesaria la presencia de un ácido en la mezcla dado que el ataque al óxido involucra la neutralización de los grupos óxido, el complejante evita la precipitación de sales formadas entre los iones Fe(II) y Fe(III) , liberados a la solución durante la disolución, y el ácido, mientras que el reductor facilita el ataque, ya que la disolución de Fe(II) es mucho más rápida que la de Fe(III) ¹.

En este trabajo se estudian los aspectos básicos de la disolución de magnetita con ácido tioglicólico, ya que este compuesto modelo reúne en sí las tres propiedades necesarias señaladas, es ácido, complejante y reductor, evitando de esta manera las lógicas complicaciones que pueden surgir al trabajar con mezclas.

Experimental

La magnetita fue preparada por reacción de KNO_3 con Fe(OH)_2 en presencia de hidracina². Se la caracterizó por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y medición de área específica por el método B.E.T.

Los experimentos cinéticos fueron realizados en un recipiente cilíndrico provisto de camisa de circulación de agua y agitador magnético. Se suspendían 20 mg de magnetita en agua y se le agregaban soluciones termostatzadas de ácido tioglicólico p.a. y NaOH p.a. (para lograr el pH deseado). Se retiraban muestras en forma periódica con una jeringa y se las volcaba sobre un gran volumen de agua conteniendo ácido tioglicólico y amoníaco en exceso, con el fin de frenar la reacción y formar el complejo rojo, cuya absorbancia a 530 nm era medida con un espectrofotómetro Shimadzu UV-210A. Se calculaba la cantidad de hierro disuelto con la curva de calibración ($\epsilon = (3.96 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$).

Resultados y Discusión

Si la velocidad de la reacción de disolución es proporcional a la superficie instantánea S de las partículas de magnetita, es decir

$$- dm/dt = k_s S \quad (1)$$

se puede deducir la ecuación (2)³.

$$1 - (1 - f)^{1/3} = kt \quad (2)$$

f es la fracción de hierro disuelto (cantidad de hierro disuelto dividido hierro total) al tiempo t . La ecuación (2) es válida para una distribución de partículas esféricas y para una cantidad fija de masa inicial de magnetita.

Los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo fueron representados en la forma $1 - (1 - f)^{1/3}$ versus tiempo, obteniéndose en general rectas hasta por lo menos fracciones de hierro disuelto de 0.7, lo cual indica la validez de la ecuación (2). Las constantes de velocidad k fueron obtenidas por un análisis por cuadrados mínimos de las porciones lineales de dichos gráficos.

En la Figura 1 se muestran las constantes de velocidad de la disolución de muestras de magnetita de diferentes áreas específicas. La relación lineal obtenida confirma la suposición (1), utilizada en la deducción de la

ecuación (2).

La influencia de la concentración de ácido tioglicólico sobre la constante de velocidad k se muestra en la Figura 2. La dependencia observada puede ser interpretada a través de un equilibrio rápido de adsorción de ácido tioglicólico sobre magnetita, gobernado por una isoterma tipo Langmuir, y que precede al paso determinante de la reacción de disolución⁴.

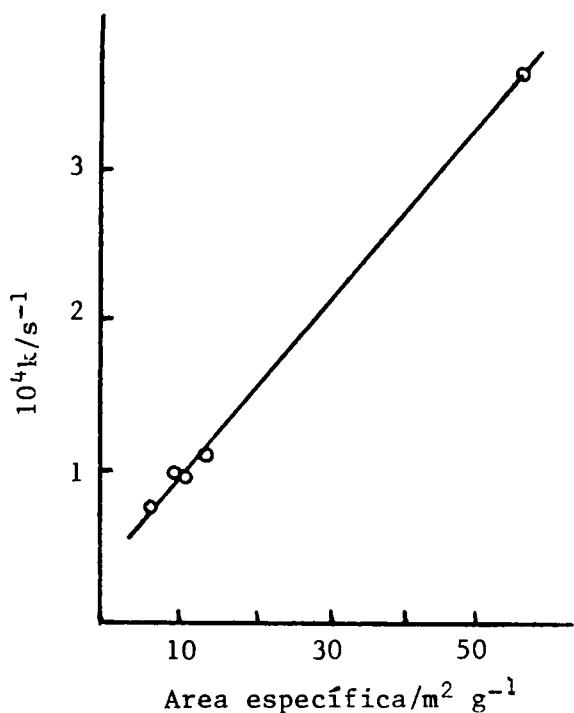


Figura 1

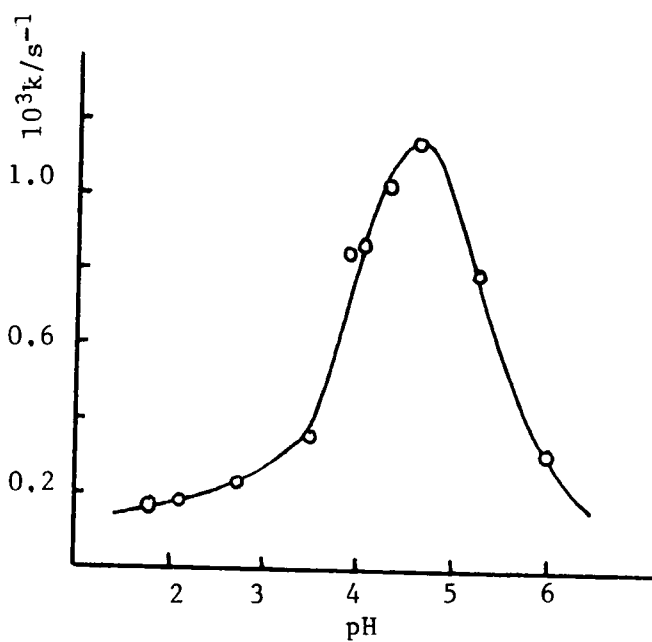


Figura 3

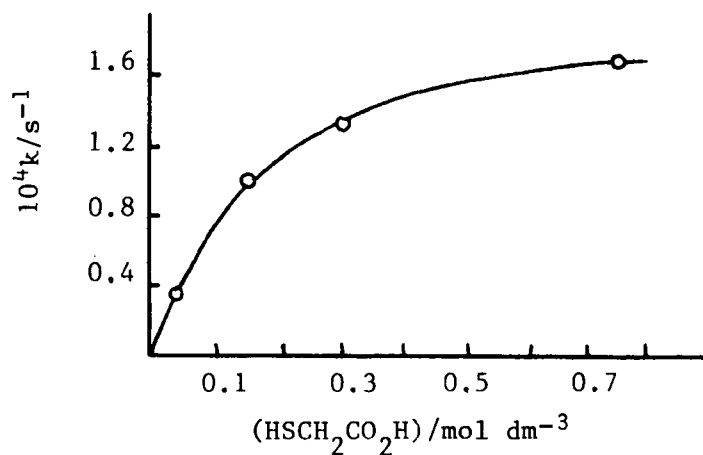
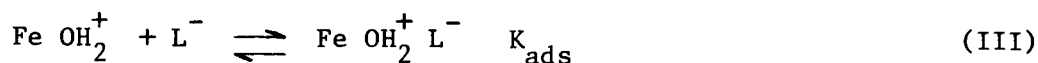
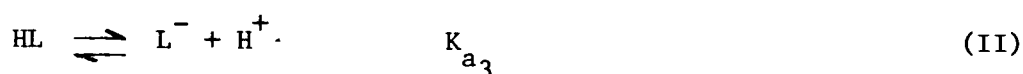
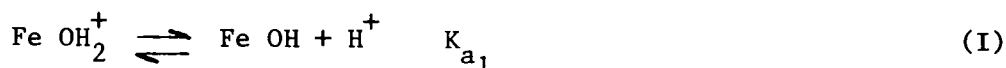


Figura 2

La constante de velocidad de la disolución depende fuertemente del pH de la solución. En la Figura 3 se puede observar que a pH apr. 4.5 hay un máximo muy marcado. Este máximo debe ser el resultado de un mecanismo que involucra dos fenómenos que varían en forma opuesta al cambiar el pH. El aumento en la velocidad de disolución cuando disminuye el pH puede ser adjudicado a cambios en la densidad de carga de las superficies o a una reacción que depende de la concentración de protones, mientras que la disminución de k a pH menores indica que el anión tioglicolato interviene en el mecanismo de disolución.

En base a estas evidencias podemos escribir el siguiente esquema de reacción



$$\text{Velocidad} = k_{\text{IV}} (\text{Fe OH}_2^+ \text{L}^-) =$$

$$= k_{\text{IV}} K_{\text{ads}} (\text{Fe OH}_2^+) (\text{L}^-) \quad (3)$$

Fe OH representa grupos OH en la superficie de las partículas hidratadas de magnetita y $\text{Fe OH}_2^+ \text{L}^-$ representa una especie que contiene un anión tioglicolato en el plano interno de Helmholtz.

De las definiciones de K_{a1} y K_{a3} se obtienen las ecuaciones (4) y (5) para la concentración de L^- y de FeOH_2^+ en función de la concentración de protones.

$$(\text{L}^-) = K_{a3} C_L / ((\text{H}^+) + K_{a3}) \quad (4)$$

$$(\text{FeOH}_2^+) = (\text{H}^+) C_S / ((\text{H}^+) + K_{a_1}) \quad (5)$$

donde C_L es la concentración analítica de ácido tioglicólico y C_S la concentración del número total de sitios disociables.

De las ecuaciones (3), (4) y (5) se obtiene la ecuación (6) para la velocidad de reacción.

$$\text{Velocidad} = k_{VI} K_{ads} (K_{a_3} / ((\text{H}^+) + K_{a_3})) ((\text{H}^+) / ((\text{H}^+) + K_{a_1})) C_L C_S \quad (6)$$

Esta ecuación reproduce razonablemente bien los datos experimentales, ya que el término que contiene (H^+) , evaluado en función de pH, siempre presenta un máximo, independientemente de los valores relativos de K_{a_1} y K_{a_3} . Si se fija la condición que el máximo de la curva $(K_{a_3} / ((\text{H}^+) + K_{a_3}))^1 \times$

$((\text{H}^+) / ((\text{H}^+) + K_{a_1}))$ versus pH debe coincidir con el valor experimental, (pH = 4.5 y $k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, se obtiene la familia de curvas representadas en la Figura 4, en la cual también hemos incluido los datos experimentales. Un análisis de estas curvas lleva a la conclusion que los valores

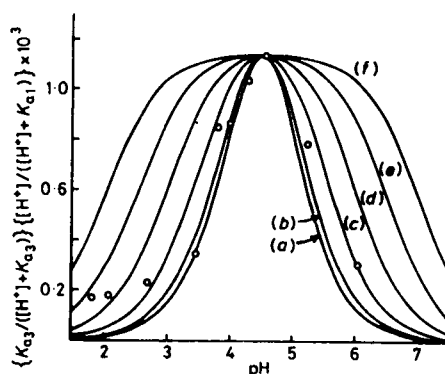


Figura 4.- $K_{a_1} : K_{a_3} = 1$ (a), 10 y 10^{-1} (b),
 10^2 y 10^{-2} (c), 10^3 y 10^{-3} (d),
 10^4 y 10^{-4} (e), 10^5 y 10^{-5} (f);
(o): valores experimentales.

relativos de K_{a1} y K_{a3} están limitadas a $K_{a1} = 10^2 K_{a3}$ o la relación inversa ($K_{a1} = 10^{-2} K_{a3}$), y teniendo en cuenta la posición del máximo, los valores absolutos de K_{a1} y K_{a3} tienen que encontrarse entre los límites 3.16×10^{-4} y $3.16 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Usando el valor de $3.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para K_{a3} ⁵, el presente análisis cinético da un valor de $3.16 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ para K_{a1} . Este valor no puede ser obtenido directamente a partir de datos experimentales, pero puede ser evaluado en principio por un análisis de datos de titulación potenciométrica de la magnetita, usando modelos modernos de la interfaz óxido-agua. El modelo de Stumm⁶ da un valor de $6.3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ para K_{a1} , a fuerza iónica 0.1 mol dm^{-3} ⁷. Las aproximaciones inherentes a ambos modelos, el termodinámico y el cinético, deberían explicar la diferencia observada.

Es de destacar que esquemas de reacción que involucran el ataque de protones a la especie formada por adsorción del anión tioglicolato sobre la magnetita no reproducen los datos experimentales, ya que dan curvas de k versus pH tendiendo a valores constantes en la zona de pH bajos, sin presentar máximo. Esto confirma la validez del esquema de reacción postulado a través de las reacciones (I)-(IV).

- 1.- E. Baumgartner, M.A. Blesa, H. Marinovich y A.J.G. Maroto; XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba, Septiembre 1982, y el presente informe de actividades.
- 2.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1489 (1981).
- 3.- E. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Chem.Soc. Dalton Trans., 1649 (1982).
- 4.- G.W. Castellan "Physical Chemistry" Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1971. Cap. 33.
- 5.- "Critical Stability Constants", ed. A.M. Martell y R.M. Smith, Plenum Press, New York, 1977, Vol.3.

- 6.- L. Sigg y W. Stumm, Colloids Surfaces, 2, 101 (1981); W. Stumm, C.P. Huang y S.R. Jenkins, Croat.Chem.Acta, 42, 223 (1970).
- 7.- M.A. Blesa, N.M. Figliolia, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto y S.I. Passaggio; X^a Reunión Científica de la A.A.T.N., Bahía Blanca, 1981, y el presente informe de actividades.

6. INFLUENCIA DE POLIELECTROLITOS SOBRE LA CINETICA DE REACCIONES HETEROGENEAS. DISOLUCION DE MAGNETITA CON ACIDO TIOGLICOLICO.

E. Baumgartner y J. Romagnolo

Introducción

La eficiencia de un proceso de descontaminación química de un reactor nuclear está basada en que pueda eliminar la mayor cantidad posible de los óxidos depositados sobre las paredes internas del circuito primario de transporte de calor, sin llegar a atacar el metal base. La eliminación de dicho óxido se produce por su disolución y por el desprendimiento de partículas, en general de tamaño coloidal. Normalmente, estos coloides son inestables en las condiciones utilizadas en la descontaminación y se produce el conocido fenómeno de su redeposición sobre las paredes, lo cual disminuye considerablemente la eficacia global de la descontaminación, ya que las partículas desprendidas no alcanzan a llegar a los sistemas de limpieza. Con el fin de evitar o reducir este problema, se está estudiando la posibilidad de utilizar dispersantes. En un trabajo anterior se demostró que un polielectrolito aniónico de bajo peso molecular, el poliacrilato de sodio, es altamente eficaz, dado que en determinadas condiciones reduce la cantidad de radionucleídos redepositados en más del 90%.¹

Durante las experiencias de descontaminación en presencia del polielectrolito se observó que la velocidad de disolución del óxido variaba respecto de la velocidad en ausencia del polielectrolito, por lo tanto se decidió profundizar sobre este aspecto.

La influencia de polielectrolitos sobre reacciones entre iones en solución ha sido estudiada con detalle², mientras que una revisión bibliográfica revela que investigaciones similares para el caso de reacciones heterogéneas prácticamente no existen. El presente trabajo permite por lo tanto es-

tablecer comparaciones entre ambas manifestaciones de la llamada "catálisis" por polielectrolitos².

Se eligió el sistema magnetita/ácido tioglicólico para hacer la presente investigación porque la cinética de la disolución ha sido estudiada con detalle en un trabajo anterior³.

Experimental

La cinética de la disolución fue estudiada suspendiendo la cantidad adecuada de magnetita sintetizada en nuestro laboratorio⁴, junto con la cantidad establecida de poliacrilato de sodio ($PM \approx 3000$), en un recipiente provisto de una camisa por la cual circulaba agua a la temperatura de trabajo. Se agregaba ácido tioglicólico termostatzado a la misma temperatura, iniciando así la reacción. Se extraían muestras con una jeringa a determinados intervalos de tiempo, las que eran volcadas sobre un gran volumen de agua conteniendo ácido tioglicólico y amoníaco en exceso. En este caso el ácido tioglicólico sirve para determinar cuantitativamente la cantidad de hierro disuelta, ya que en medio alcalino no hay más disolución y se forma un complejo que absorbe a 530 nm³. Haciendo un análisis adecuado de los datos obtenidos (hierro disuelto en función del tiempo) se podía calcular la constante de velocidad k de la reacción de disolución³.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se puede observar la variación de k con la concentración de poliacrilato de sodio agregada. Es notorio que hay un efecto de inhibición de la reacción de disolución de la magnetita con ácido tioglicólico debido a la presencia del polielectrolito.

En soluciones homogéneas se ha observado que reacciones bimoleculares entre iones de signo opuesto son inhibidas en presencia de polielectrolitos². La explicación generalmente dada para este fenómeno es de naturaleza básicamente electrostática: el polielectrolito atrae hacia su dominio los iones de carga opuesta y rechaza los de igual carga, con lo cual disminuye la

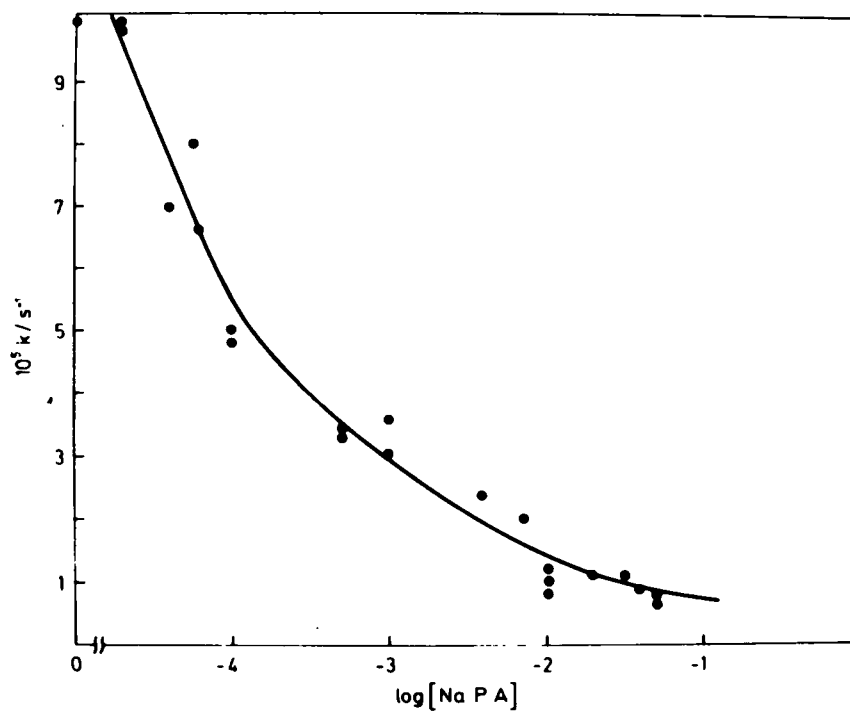


FIGURA 1

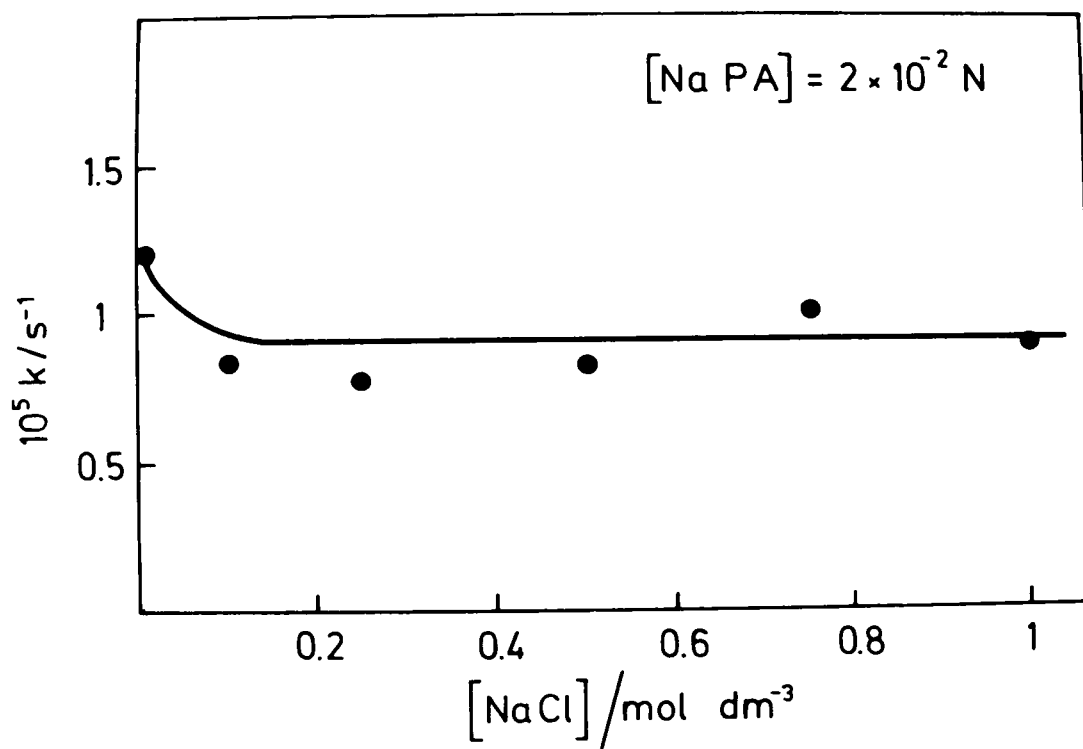
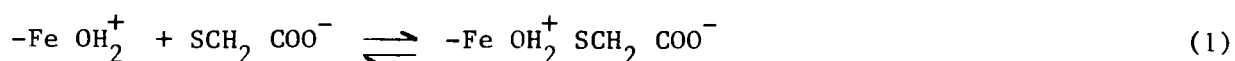


FIGURA 2

frecuencia de choques entre ellos. En el trabajo anterior sobre la disolución de magnetita con ácido tioglicólico se demostró que la reacción puede ocurrir cuando se adsorbe el anión tioglicolato sobre una partícula de magnetita por interacción con los grupos superficiales $-\text{Fe OH}$, que están protonados en la zona de pH al cual hay disolución ($\text{pH} < 7$), ya que el punto de carga cero de la magnetita es 6.8³.



El paso determinante de la reacción es la descomposición de la especie formada. Por lo tanto se podría explicar en principio la inhibición de la disolución en presencia del polielectrolito aniónico por un efecto similar al observado en sistemas homogéneos, es decir que el polianión concentra en sus cercanías a las partículas de magnetita (carga positiva) y aleja a los iones tioglicolato, reduciendo así la velocidad de la reacción (1). Si el efecto inhibitorio fuera exclusivamente electrostático (es el llamado efecto polielectrolito)², un agregado de sal neutra debería reducir el efecto inhibitorio hasta eliminarlo, debido al efecto del apantallamiento de las cargas del polielectrolito. Este es el comportamiento que siempre se ha observado para reacciones homogéneas². En el presente caso no se observa lo mismo, como queda demostrado por los datos representados en la Figura 2. La explicación es que la interacción polielectrolito-partícula coloidal es irreversible, es decir que hay adsorción química del polielectrolito sobre la partícula, cubriendo de esa forma los grupos reactivos, lo cual hace que la reacción con el ión tioglicolato se ve dificultada. En la Figura 3 se muestran las curvas de movilidad electroforética de la magnetita en presencia y en ausencia del polielectrolito en función del pH. El hecho de que la presencia del polielectrolito hace cambiar el signo de la movilidad electroforética en la zona de $\text{pH} < 6.8$ implica que hay adsorción irreversible de una especie con carga negativa. Esto confirma la explicación dada más arriba respecto de la causa de la inhibición de la reacción de disolución en presencia de un polielectrolito.

Se determinó asimismo la energía de activación del proceso de disolución en presencia y en ausencia del polielectrolito, obteniéndose el mismo valor para ambos casos: 55 kJ mol^{-1} . Esto indica que el mecanismo de la reacción no cambia por adición del polielectrolito, sino que la inhibición es debida a que parte de los grupos reactivos $-\text{Fe OH}_2^+$ de la magnetita están bloqueados por el polianión, lo cual lleva a una disminución en la probabilidad de la interacción con el anión tioglicolato.

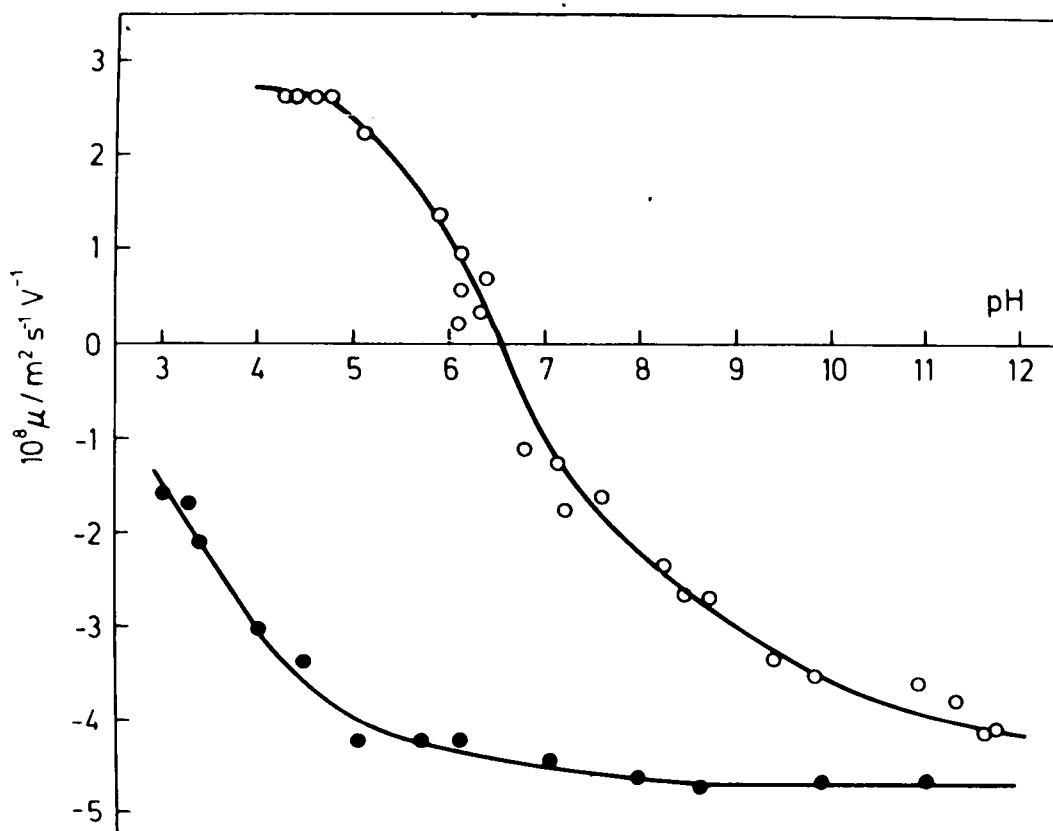


FIGURA 3

- 1.- E. Baumgartner y J. Torok, Proceedings de la International Conference on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls, Canadá, 1982 y el presente informe de actividades.
- 2.- E. Baumgartner y R. Fernández Prini; Capítulo 1 del libro "Polyelectrolytes", editores K. Frisch, D. Klempner y A. Patsis; Technomic Publ. Co. Inc., U.S.A. (1976).
- 3.- E. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1649 (1982) y el presente informe de actividades.
- 4.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1489 (1981).

7. CINETICA DE LA DISOLUCION DE MAGNETITA CON ACIDO OXALICO.

E. Baumgartner, M.A. Blesa, H. Marinovich y A.J.G. Maroto.

Introducción

La disolución de óxidos metálicos es un proceso de gran importancia en diversos campos, tales como la hidrometalurgia, pasividad de metales y limpieza de superficies metálicas. En particular, los procesos de descontaminación química de reactores nucleares están basados en la disolución de las capas de óxidos que se forman en las superficies internas del sistema primario de transporte de calor, siendo estos óxidos los que contienen los radionucleídos que dan origen a los campos de radiación.

El ácido oxálico es uno de los reactivos más efectivos para la disolución en condiciones ácidas suaves de la magnetita, que es el óxido que confiere pasividad a las superficies de aceros inoxidables.

En el presente trabajo se discutirán las características más importantes del mecanismo de disolución de la magnetita con soluciones de ácido oxálico, con especial énfasis en el papel que juega en dicho proceso la presencia de iones Fe(II).

Experimental

Se suspendía la cantidad adecuada de magnetita, sintetizada por oxidación de hidróxido ferroso con nitrato de potasio en presencia de hidracina¹, en solución de ácido oxálico de la concentración deseada, y que además contenía cierta cantidad de sulfato ferroso amónico, durante 24 horas a pH aproximadamente 7.6, al cual no hay disolución. Se iniciaba la reacción de disolución bajando el pH a 4.1. Para evitar la oxidación del ión ferroso

se burbujeaba nitrógeno en forma continua a través de la solución durante el período de acondicionamiento y durante la disolución. Se tomaban muestras de la suspensión bien agitada a determinados intervalos de tiempo con una jeringa y se las volcaba sobre un gran volumen de agua conteniendo ácido tioglicólico y amoníaco en exceso. La suspensión resultante se filtraba a través de una membrana Nuclepore (diámetro del poro 0.45 μm) y se medía la absorbancia del complejo rojo a 530 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV-210A. La cantidad de hierro disuelto se calculaba usando el coeficiente de extinción $\epsilon = (3.96 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.² Todos los experimentos descriptos en el presente trabajo fueron realizados a 30°.

Resultados y discusión

En la disolución de óxidos metálicos con agentes complejantes debe ser tenido en cuenta la transferencia desde el sólido a la solución de ambas especies presentes, iones metálicos e iones óxido; cualquiera de los dos procesos puede ser el que determinará la velocidad global de la disolución.

En soluciones de ácidos complejantes, los iones superficiales óxido o hidroxilo son reemplazados fácilmente por los iones complejantes³. En consecuencia, la velocidad de disolución está controlada por la velocidad de transferencia entre la fase sólida y la líquida de cationes metálicos complejados. Para que ésto ocurra, debe haber una fuerte adsorción del reactivo sobre los iones metálicos del sólido. Este proceso de adsorción de ácido oxálico sobre magnetita fue caracterizado midiendo la movilidad electroforética de las partículas de magnetita suspendidas en soluciones de ácido oxálico. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1, donde también se muestran las movilidades de la magnetita en soluciones de electrolito inerte⁴. El hecho que en todo el rango de pH estudiado la movilidad es negativa indica claramente que hay adsorción de la especie negativa oxalato.

En la zona de pH ácido, la adsorción de ácido oxálico es seguida por la disolución de la magnetita a través de un proceso caracterizado por tiempos de inducción bastante bien definidos. En las condiciones de nuestros

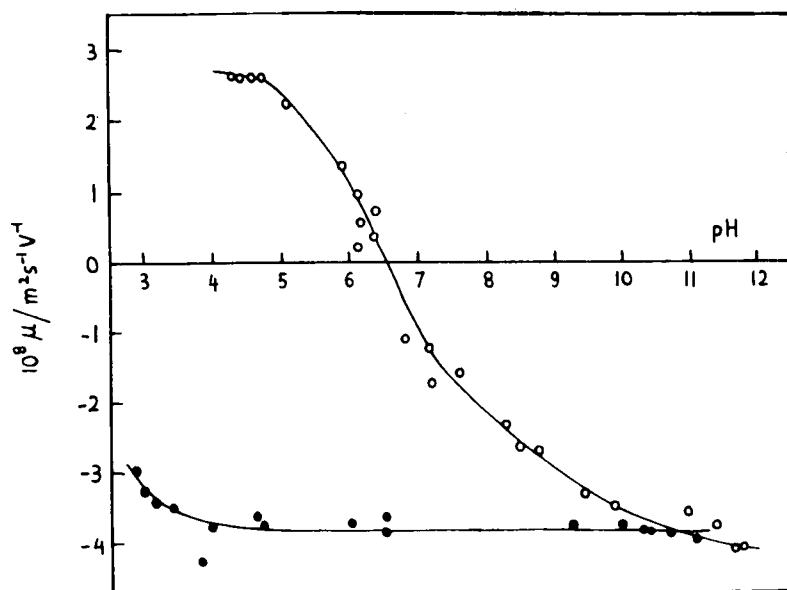


FIGURA 1 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA μ DE MAGNETITA SUSPENDIDA EN SOLUCIONES DE ÁCIDO OXÁLICO (●) Y SUSPENDIDA EN SOLUCIONES DE ELECTROLITO INERTE (○)

experimentos, o sea 30° , 0.1 mol dm^{-3} de ácido oxálico y $\text{pH} = 4.1$, el período de inducción es de aproximadamente 60 minutos. Transcurrido este período, la disolución es rápida, completándose en alrededor de 20 minutos (Ver Figura 2, círculos abiertos).

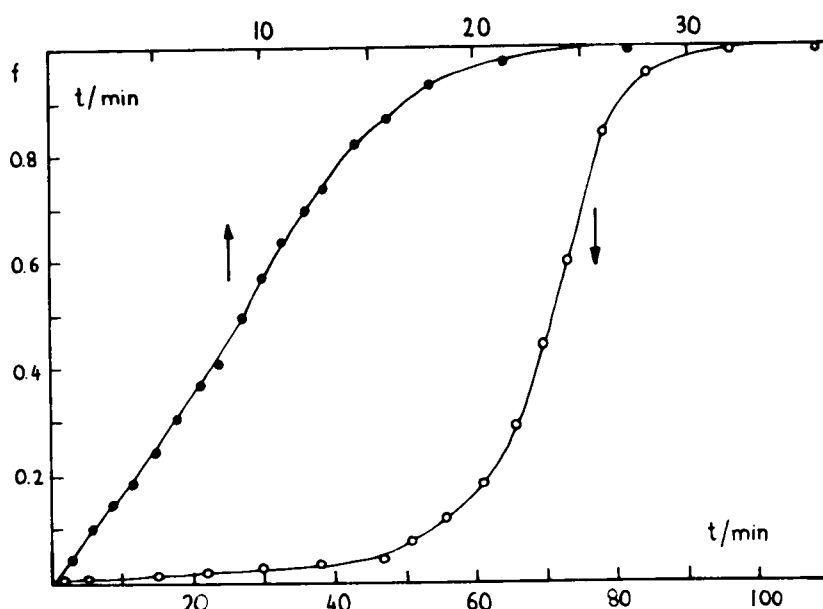
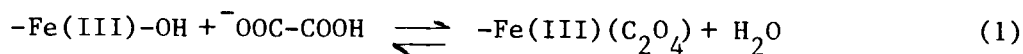


FIGURA 2 DISOLUCIÓN DE MAGNETITA EN ÁCIDO OXÁLICO CON (●) Y SIN (○) AGREGADO PREVIO DE Fe(II)

La forma de la curva de disolución, expresada como fracción f de sólido disuelto en función del tiempo es típica de un proceso autocatalítico, el cual puede ser debido a los siguientes factores: a) La superficie necesita ser acondicionada, o sea que hay procesos superficiales lentos que dan origen al periodo de inducción. Experimentos tales como acondicionar el sólido en soluciones de ácido oxálico por varios días indican que ésta no es la explicación, ya que se obtienen los mismos perfiles de reacción, es decir que el período de inducción no desaparece. b) Los productos de la disolución, Fe(II) y/o Fe(III), influyen sobre la velocidad de la reacción. Esta posibilidad fue explorada agregando al sistema Fe(II) o Fe(III) previo al inicio de la disolución. En la misma Figura 2 se comparan dos reacciones similares, en una de las cuales se había agregado una sal ferrosa (círculos negros). Se puede observar que el período de inducción desaparece totalmente. Lo mismo ocurre si se agrega Fe(III), siempre y cuando se mantenga al sistema expuesto a la luz, aunque en este caso el período de inducción decrece de una forma bastante errática. Si se hace la misma experiencia con agregado de Fe(III), en ausencia de luz, el período de inducción no desaparece. Esto indica que la especie involucrada en la disolución es Fe(II), ya que el complejo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ genera Fe(II) en presencia de luz.⁵

En la Figura 3 se muestra la dependencia del período de inducción con la concentración de Fe(II) agregada. Se observa que una relación inicial de $(\text{Fe(II)})_{\text{solución}} / (\text{Fe(II)})_{\text{sólido}}$ de aproximadamente 0.2 es suficiente para reducir el período de inducción a prácticamente cero.

En base a estas evidencias proponemos el siguiente mecanismo para la disolución de magnetita con soluciones de ácido oxálico. El primer paso es el reemplazo de los grupos -OH superficiales por oxalato, ecuación (1).



(-Fe(III)-R indica que esta especie forma parte del sólido).

En principio debería escribirse un equilibrio análogo para el

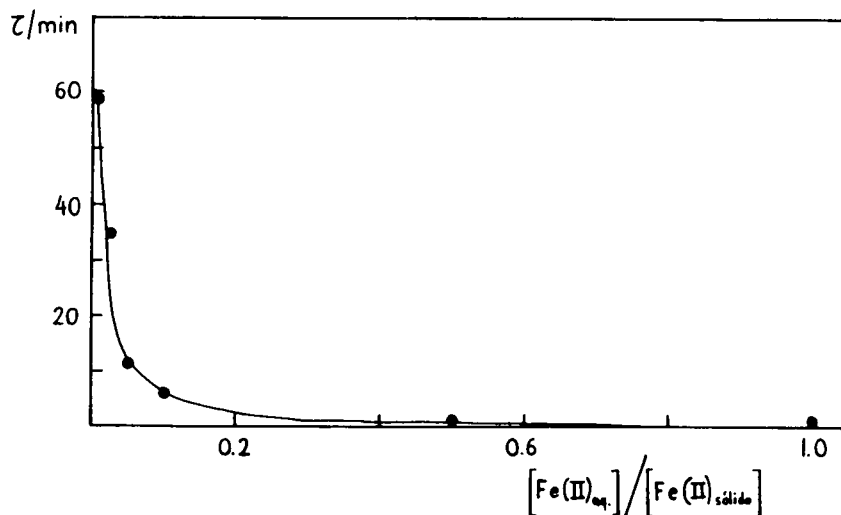
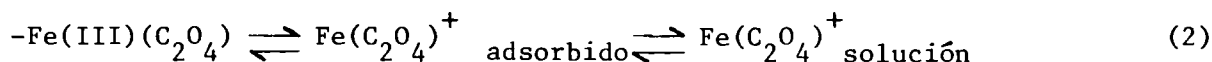


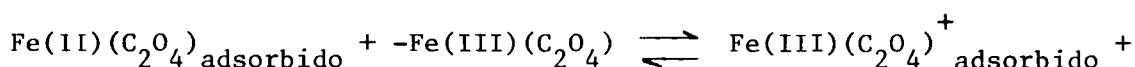
FIGURA 3 PERIODO DE INDUCCION τ EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION DE Fe(II) AGREGADO ANTES DE COMENZAR LA DISOLUCION. $(Fe(II))_{sólido}$ ES LA CONCENTRACION DE Fe(II) ORIGINADA POR DISOLUCION TOTAL DEL SÓLIDO)

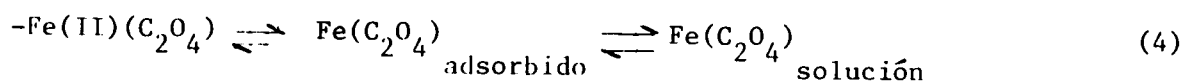
Fe(II) del sólido; sin embargo, debido a que su unión con el oxígeno es mucho más lábil que la del Fe(III), su velocidad de disolución será mucho mayor, en consecuencia, la velocidad de disolución estará gobernada por el pasaje a la solución de Fe(III). Durante el período de inducción, el Fe(III) debe disolverse de acuerdo a la ecuación (2).



Este proceso es lento, lo cual explica el período de inducción.

Durante el período de inducción, mientras (2) determina la velocidad global, Fe(II) se va acumulando lentamente en la solución, ya que por cada dos Fe(III) que pasan a solución, se disuelve un Fe(II). Cuando se llega a una cantidad crítica de Fe(II) se hace posible un nuevo camino para una disolución rápida, que es la disolución reductiva representada en las reacciones (3) y (4)





En la presencia de Fe(II) adicionado antes de comenzar la disolución, el período de inducción desaparece porque la reacción (3) ocurre en forma inmediata.

- 1.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 (1981).
- 2.- E. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1649 (1982).
- 3.- A.D. Buckland, C.H. Rochester y S.A. Topham; J. Chem. Soc. Faraday I, 76, 302 (1980).
- 4.- A.E. Regazzoni, M.A. Blesa and A.J.G. Maroto; J. Colloid and Interface Sci; en prensa.
- 5.- C.A. Parker; Proc. Roy. Soc. A 220, 104 (1953).

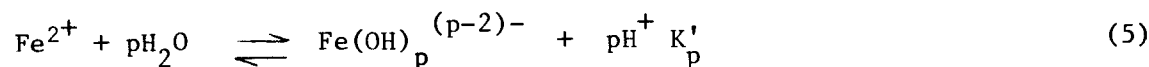
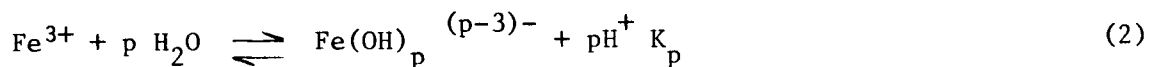
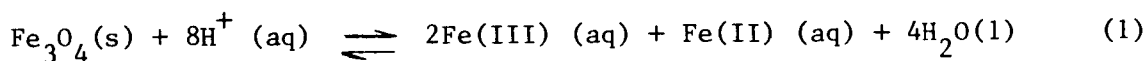
8. MECANISMOS DE DISOLUCION DE OXIDOS METALICOS POR AGENTES QUELANTES ACIDOS

M.A. Blesa y A.J.G. Maroto

Para lograr llevar a cabo exitosamente un proceso de descontaminación química se deben disolver los óxidos de hierro que crecen y se depositan sobre las superficies metálicas. Un reactivo adecuado debe reunir requisitos fijados por la termodinámica y la cinética química, requisitos que se discuten en el presente trabajo.

Termodinámica de la disolución

Para la disolución de la magnetita en soluciones de ácidos policarboxílicos, las ecuaciones a considerar son:



A partir de estas ecuaciones hemos calculado la solubilidad de la magnetita (a) en soluciones acuosas que pueden contener Fe(II); (b) en soluciones 0,1 M de ácidos carboxílicos. Los resultados, que se muestran en las Tablas I y II, señalan que la presencia de ácidos policarboxílicos capaces de complejar fuertemente al Fe(III) es esencial para lograr una solubilidad adecuada. Para valores de $\text{pH} \geq 3$ los ácidos minerales solos son insuficientes.

Mecanismo de disolución

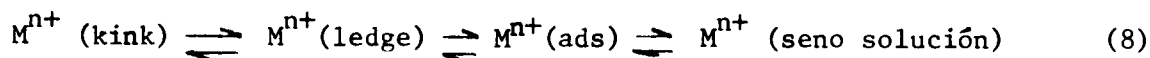
El proceso de disolución involucra la transferencia de cationes M^{n+} y de aniones óxido O^{2-} . En las soluciones que tratamos seguramente ninguno de los dos iones es transferido como tal, sino como MLH_q^{m-} y como OH^- o OH_2 . Para varias posibles alternativas, Vermilyea¹ ha calculado el orden de reacción que cabe esperar respecto a (H^+) . Los resultados se muestran en la Tabla III; la última de las posibilidades ha sido demostrada por nosotros en cierto intervalo de pH para la disolución de magnetita con ácido tioglicólico². Sin embargo, existe una variedad de equilibrios protolíticos adicionales (del ligando) que hacen mucho más compleja la dependencia de la velocidad con el pH. En el caso mencionado², por ejemplo, debe añadirse el equilibrio



lo que da origen a una curva de velocidad vs. pH que pasa por un máximo a $\text{pH} \approx 4,6$. La influencia de la isoterma de adsorción de protones incluida en la última posibilidad de la Tabla III se ve claramente en la disolución por ácido sulfúrico.³

Cuando se estudian comparativamente las velocidades de disolución de diversas preparaciones de un mismo reactivo, se pone de manifiesto la influencia de la estructura detallada de la superficie. La existencia de defectos es esencial para los procesos de crecimiento de cristales⁴ y lo es también para el proceso de disolución, que involucra la serie de equilibrios (8)

(Ver Figura 1):



Por estos motivos los estudios comparativos de efectividad de reactivos de disolución deben hacerse con muestras idénticas de superficie muy bien caracterizada.

Los ácidos policarboxílicos se adsorben fuertemente sobre los óxidos, y esta adsorción produce dos efectos opuestos: facilita el proceso (ledge) $\rightleftharpoons$ (ads) pero dificulta la transferencia ads $\rightleftharpoons$ seno de la solución. Por este motivo un ácido fuertemente complejante como el EDTA no produce por sí solo un aumento grande de la velocidad inicial de disolución⁵. Un ácido con menos capacidad para fijarse en varios sitios del sólido, al contrario es capaz de producir esta transferencia con mayor facilidad (ecuaciones 9-12). En la práctica, como veremos abajo, al cabo de unos minutos los procesos (9) a (12) permiten la aparición de un nuevo mecanismo de disolución que es más rápido que los procesos (9) a (12) aplicados a iones Fe(III). Lo importante en este momento es notar que con el EDTA, los procesos equivalentes a (9)-(12) son apreciablemente más lentos que con el oxálico⁶.

El camino más rápido que aparece cuando se ha transferido una cantidad suficiente de Fe(II) es la disolución reductiva, que se compone de la transferencia heterogénea de un electron, ecuación (13) seguida de (9) a (12). Este proceso es mucho más rápido que la transferencia de fase directa de Fe(III) en virtud de la mayor labilidad de las uniones Fe(II)-O, comparadas con Fe(III)-O.

Como observación final, cabe mencionar que óxidos de Ni(II) por el contrario son sensibles a la disolución oxidativa⁷, y por lo tanto resulta razonable en base a estas ideas entender la necesidad de alternar condiciones oxidantes y reductoras para disolver la ferrita de níquel $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_4$.

TABLA I

Solubilidad de magnetita a 25°C en presencia y ausencia de Fe(II)

pH	$-\log (\text{Fe(III)})_t$		
	Agua	0.1 M Fe(II)	0.01 M Fe(II)
1	0,28	---	---
2	2,72	3,72	3,22
3	4,88	6,96	6,46
4	6,56	9,50	9,00
5	7,96	11,58	11,08
6	9,20	13,45	12,95
7	10,14	14,79	14,36
8	10,85	14,85	14,85
9	11,42	14,77	14,77
10	11,61	14,32	14,32
11	11,19	14,45	14,43
12	10,26	12,47	12,47
13	9,26	11,47	11,47

Para pH $\geq$ 8 se supuso solución saturada respecto a Fe(OH)_2

TABLA II

Solubilidad de magnetita en solución 0.1 M de varios ácidos a 25°C y
pH = 3.5

Reactivo	$\log (\text{Fe(III)})_t$
EDTA	4.45
Acido Oxálico	3.65
NTA	0.58
Acido Cítrico	0.090
Acido Acético	- 5.15
Acido Fórmico	- 5.61

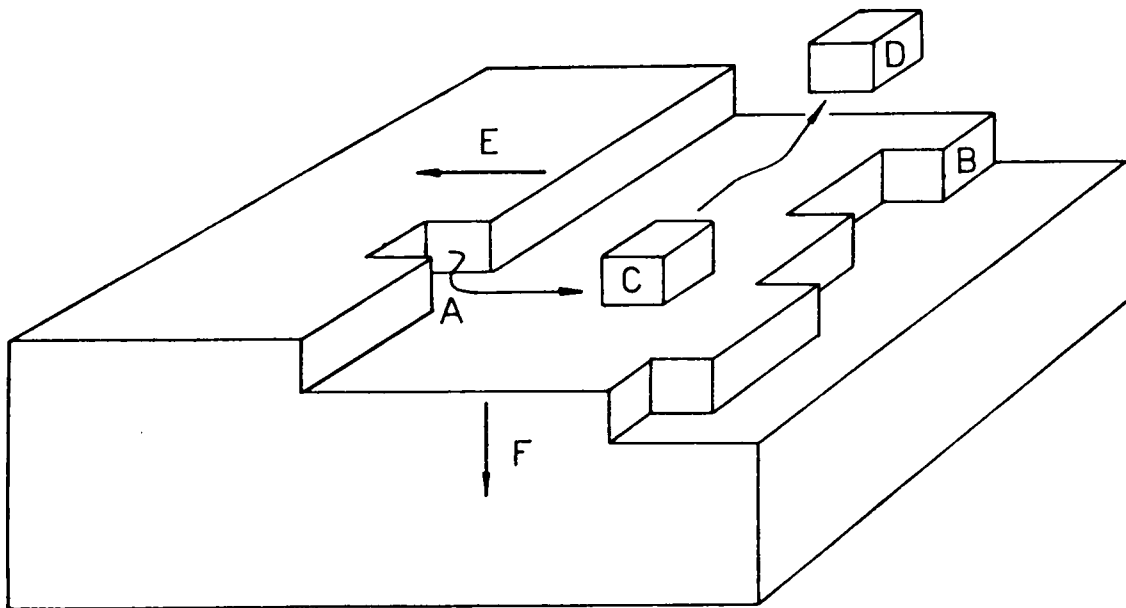


FIGURA 1

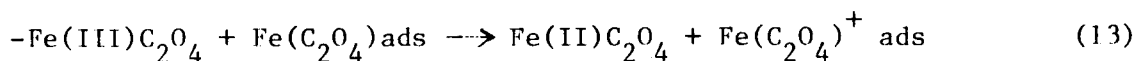
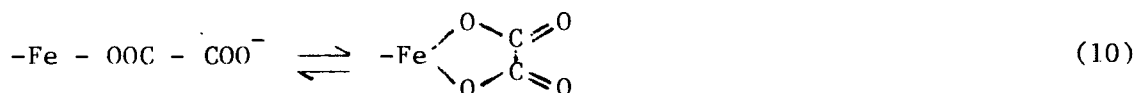
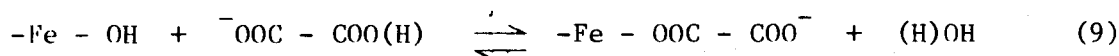
Proceso de Transferencia de Fase

A, Kink; B, Ledge; C, Atomo adsorbido; D, Atomo disuelto; E, Superficie del sólido;
F, Seno del sólido.

TABLA III

Relación entre mecanismo de disolución y dependencia de la velocidad con el pH,
según Vermilyea¹

Mecanismo de disolución	Orden en H ⁺			
	M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂
M-O _s + H ⁺ → M-OH ⁺ _s (completa)				
M-OH ⁺ _s + H ⁺ → M ²⁺ + H ₂ O (determinante de velocidad)	1/2	2/3	3/4	4/5
M-O _s + H ⁺ → M ²⁺ + OH ⁻ (determinante de velocidad)				
HO ⁻ + H ⁺ → H ₂ O (rápida)	1/3	1/2	3/5	2/3
M-O _s + H ⁺ → M ²⁺ + H ₂ O (determinante de velocidad)	2/3	1	6/5	4/3
M-O _s + H ⁺ ⇌ M-OH ⁺ _s (equilibrio)	Complejo, depende del valor de la constante del preequilibrio			
M-OH ⁺ _s + H ⁺ → M ²⁺ + H ₂ O (determinante de velocidad)				



- 1.- D.A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc. 113, 1067 (1966).
- 2.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, J.C.S. Dalton Trans. 1649 (1982).
- 3.- V.I. Bruyere y M.A. Blesa, resultados no publicados.
- 4.- W.K. Burton, N. Cabrera y F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 299 (1951).
- 5.- E.B. Borghi, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, enviado para su publicación.
- 6.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, H. Marinovich y A.J.G. Maroto, Inorg. Chem. (en prensa).
- 7.- N. Valverde y C. Wagner; Berichte Bunsenges. phys. Chem. 80, 330 (1976); N. Valverde; Berichte Bunsenges. phys. Chem. 80, 333, 380 (1976).

9. ADSORCION DE EDTA Y DE COMPLEJOS Fe-EDTA SOBRE MAGNETITA Y EL MECANISMO DE DISOLUCION DE MAGNETITA POR EDTA

M.A. Blesa, E.B. Borghi, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni

Introducción

Cuando se suspende un óxido metálico en una solución que contiene un agente complejante pueden tener lugar una serie de fenómenos fisicoquímicos complementarios y/o competitivos que surgen de la adsorción de tres posibles especies (ligando, ión metálico, ión complejo) y de la reacción de disolución del óxido. La comprensión de estos fenómenos es esencial para el desarrollo de técnicas de descontaminación química, que se basan precisamente en dicha reacción de disolución.

En este trabajo se analiza el sistema magnetita- EDTA, por la importancia del mismo en los procesos de descontaminación.

Parte experimental

Titulaciones Potenciométricas: Se hicieron blancos y titulaciones a distintas concentraciones de EDTA según la técnica descrita previamente¹.

Experimentos de Adsorción: Se suspendió magnetita en soluciones adecuadas cuidadosamente desaireadas. Estas suspensiones se dejaron equilibrar entre 1 y 24 horas, según los casos. En los experimentos más largos el pH se mantuvo ajustado automáticamente. Las suspensiones fueron luego filtradas y se determinó EDTA y/o hierro en el filtrado.

Experimentos de disolución: Se realizaron dos tipos de experimentos: con y sin ión ferroso. En el primer caso 25 mg de magnetita se agregaron a la solución de EDTA y $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que había sido desaireada y cuyo pH se ajustó por agregado de unas gotas de H_2SO_4 0.06 M. Se tomaron alícuotas justo antes y secuencialmente después de la adición del sólido las que fueron

analizadas para determinar su contenido en hierro.

Se realizaron experimentos usando KNO_3 como electrolito soporte y sin ferroso agregado. Se mantuvieron suspensiones de magnetita en EDTA 10^{-3} M, a 30°C y pH constante durante 24 horas. Se registró el consumo de ácido en función del tiempo y se midió la cantidad de Fe disuelto al final del experimento.

Resultados y Discusión

Adsorción: En la Figura 1 se muestran las isothermas de adsorción de EDTA sobre magnetita a varios pH. En estos experimentos se usó KNO_3 para asegurar la rápida conversión a Fe(III) del posible Fe(II) disuelto.

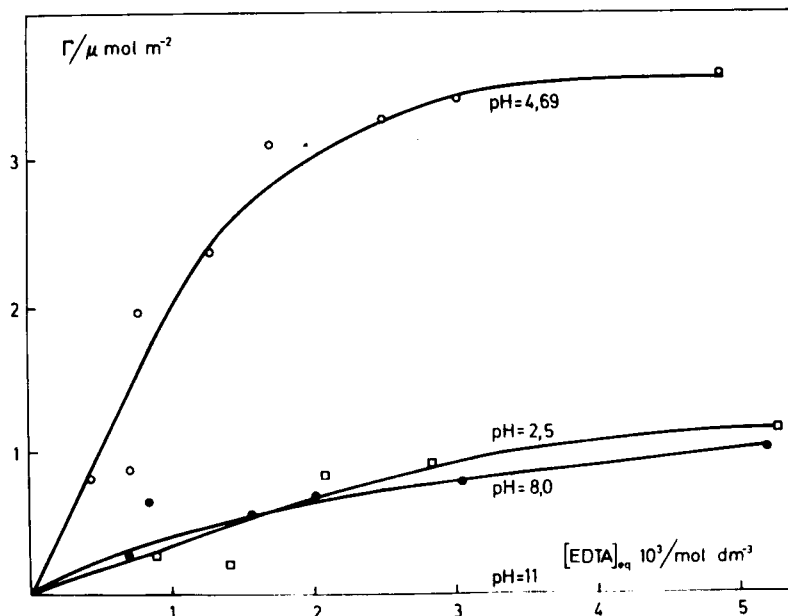


FIGURA 1

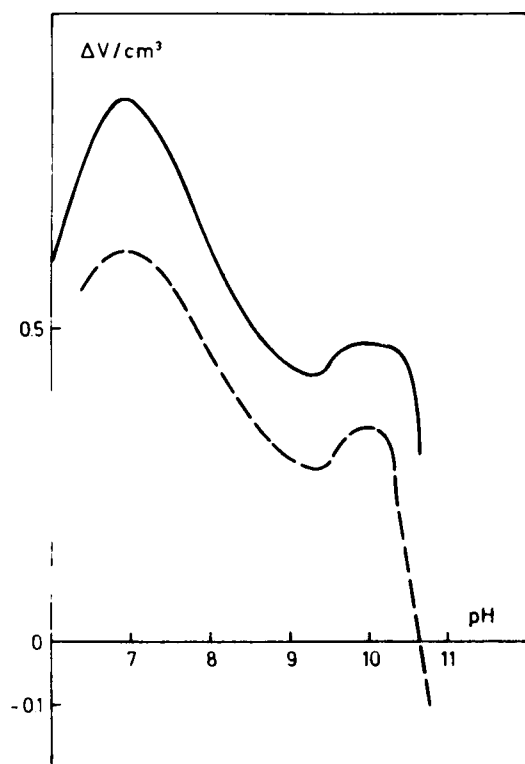
Isotermas de adsorción de EDTA sobre magnetita a 25°C y fuerza iónica 0.1 M (KNO_3).

La adsorción es muy sensible al pH. Tanto el valor de m_s , exceso superficial en saturación, y la afinidad, caracterizada por $-\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, decrecen al ir de pH 4,69-11.0. Los cambios de los valores de m_s con el pH pueden ser interpretados sobre la base de un diferente número de sitios de unión entre el sólido y una molécula de EDTA. Los cálculos teóricos coinciden razo-

nablemente con los valores experimentales de m_s , excepto a $\text{pH} = 2,5$, probablemente debido a problemas experimentales debidos a disolución, que hace la extrapolación más incierta.

Los resultados de la titulación con HOK de suspensiones de magnetita conteniendo EDTA se muestran en la Figura 2.

FIGURA 2



Titulaciones potenciométricas de suspensiones de magnetita en presencia de EDTA: (-): $1 \times 10^{-3} \text{ M}$; (---): $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, a fuerza iónica 0,1M. $\Delta V = (V \text{ blanco} - V \text{ suspensión})$ donde $V \text{ blanco}$ y $V \text{ suspensión}$ son los volúmenes de HOK 0.0831 M agregados al blanco y a la suspensión de magnetita para alcanzar el mismo pH. $T = 30,0^\circ\text{C}$.

Una gran cantidad de ácido es consumida por el proceso de disolución y no se puede obtener información acerca de la densidad de carga superficial. Sin embargo, los máximos a $\text{pH} 7$ y 10 son similares a los observados por Hingston y col² e indican un aumento en la adsorción cuando $\text{pH} \approx \text{pK}_a$.

La adsorción de EDTA en presencia de Fe(III) se ve impedida cuando

la relación $\text{EDTA}/\text{Fe(III)} \leq 1$.

En presencia de cantidades equivalentes de Fe(II) la adsorción de EDTA no se puede medir como consecuencia de la rápida velocidad de disolución del óxido.

La adsorción de Fe(II) fue medida en presencia y ausencia de EDTA a pH neutro y alcalino. En ausencia de EDTA la adsorción depende del pH como se muestra en la Figura 3, siendo prácticamente completa para estas condiciones experimentales a $\text{pH} \geq 8$. En presencia de EDTA, en cambio, la adsorción es poco importante en todo el rango de pH que puede estudiarse sin disolución (Ver Figura 3).

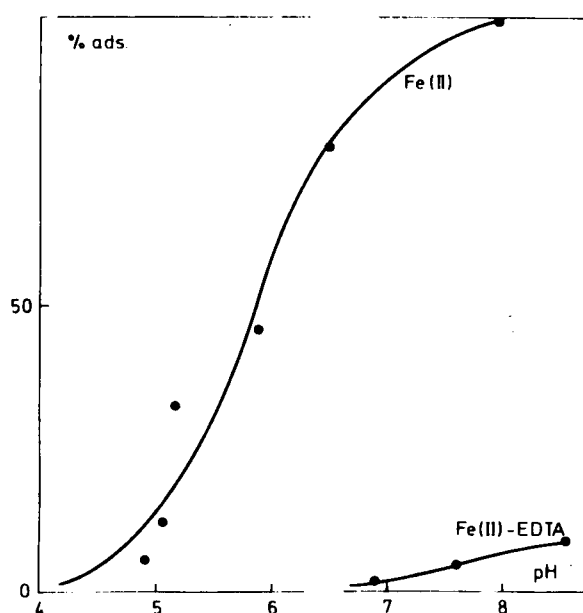


FIGURA 3

Porcentaje de Fe (II) adsorbido por 0,35 g de Fe_2O_3 suspendida en soluciones con KI (0,1M) y $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ($4,5 \times 10^{-4}$ M) sin EDTA (curva superior) y en presencia de $5,0 \times 10^{-4}$ M de EDTA a 25°C .

Disolución: En ausencia de Fe(II) la disolución es un proceso lento. En estas condiciones se registró el consumo de ácido necesario para mantener la suspensión a un dado pH en función del tiempo (Figura 4). También se midió el Fe total disuelto en las 24 horas y se observó que existía una buena correlación entre estos resultados y el consumo de ácido sobre la base de la siguiente este-

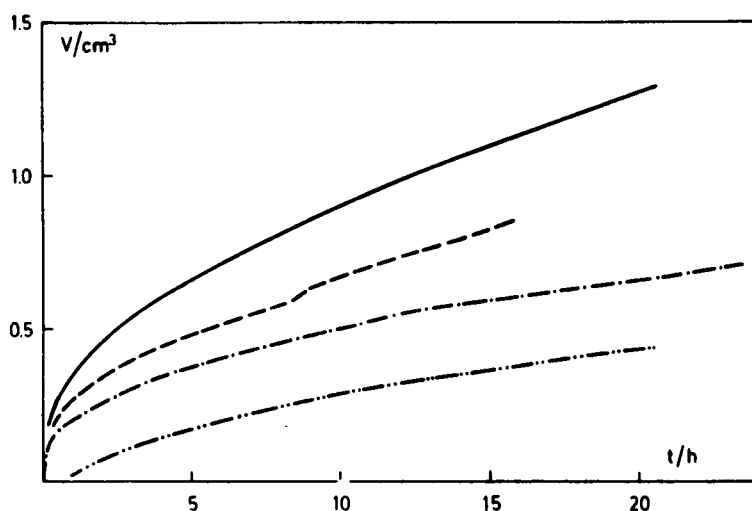
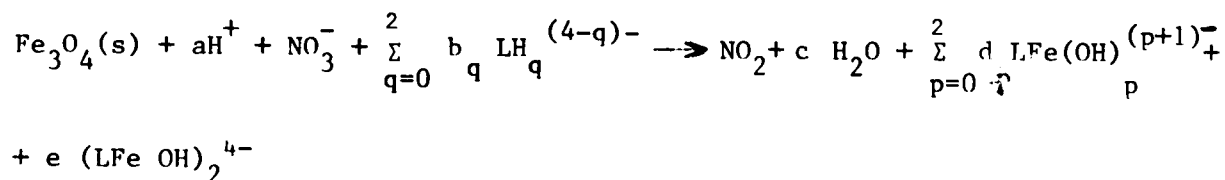


FIGURA 4

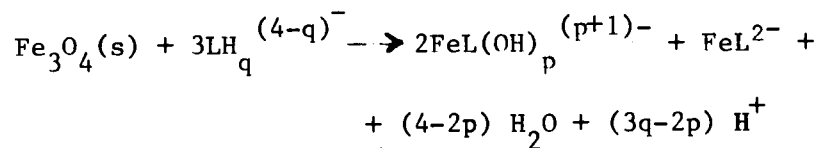
Consumo de ácido (expresado como cm^3 de HNO_3 0.0974) durante la disolución de magnetita por EDTA $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 30°C y fuerza iónica 0,1M (KNO_3): (---) pH=4,66; (-), pH = 6,56; (-.-), pH = 8,42; (-...-), pH = 8,20.

quiometría:



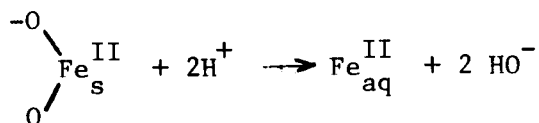
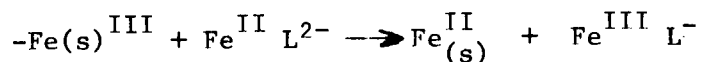
La falta de efectividad del EDTA como agente de disolución debe estar relacionada a su alta adsorptividad. El EDTA reemplaza fácilmente los iones HO^- y el paso determinante de la velocidad debe ser la transferencia de hierro a solución.

Termodinámicamente la reacción:



está favorecida, de manera que la lenta disolución se debe a un problema cinético.

En presencia de mezclas Fe(II)/EDTA el proceso de disolución se vuelve muy rápido cuando la relación EDTA/Fe(II) ≤ 1 . En unos pocos minutos la disolución es completa y puede ser representada por:



- 1.- A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa. J. Colloid Interface Sci., 91 560 (1983).
- 2.- F.J. Hingston, R.J. Atkinson, A.M. Posner y J.P. Quirk, Nature 215, 1459 (1967).

10. MORFOLOGIA Y COMPOSICION DE OXIDOS DE HIERRO CRECIDOS Y DEPOSITADOS SOBRE HIERRO METALICO.

M. Villegas^{*}, A.M. Olmedo y M.A. Blesa.

Introducción

Existen numerosos estudios en la literatura de la corrosión del hierro en agua a altas temperaturas. Las investigaciones existentes han apuntado en general a la comprensión detallada de los mecanismos íntimos de la corrosión; en vista de nuestro interés en las propiedades morfológicas y estructurales de las capas de óxido formadas, hemos analizado este aspecto del problema, enfocado en las variaciones que experimenta esta capa al variar las condiciones químicas del ensayo. En particular, se ha buscado caracterizar la respuesta del hierro a condiciones francamente reductoras como oxidantes.

Experimental

Se utilizaron láminas de hierro policristalino de grado espectrocópico de 30 x 5 x 0.1 mm. Dichas láminas se cortaron de una hoja del material laminado en frío y recocido posteriormente durante una hora en Argón purificado a 1173 K (900°C). Previo a cada ensayo las muestras fueron electropulidas en una solución de butylcellosolve y ácido perclórico (10%) seguido por lavado enérgico con alcohol. Este tratamiento produce una superficie relativamente pareja y sin tensiones, con un film de óxido formado en aire de 20-30 Å de espesor.¹

Los ensayos se realizaron en agua bidestilada alcalinizada con NaOH (pH₂₅ 10.5) a 493 K (220°C). Las autoclaves empleadas han sido anteriormente descriptas.² Las experiencias se llevaron a cabo con sobrepresión de oxígeno o de hidrógeno.

El análisis morfológico se hizo mediante microscopía electrónica de barrido y la identificación de los óxidos por difracción de electrones (reflexión).

* Departamento Prospectiva y Estudios Especiales-CNEA.

Resultados y Discusión

Experiencia N°1

Las láminas de hierro estaban completamente cubiertas por un depósito rojo, de poca adherencia, que se desprendió, casi totalmente, al lavarlas con acetona.

La morfología del óxido desprendido no era uniforme. Se distinguían cristalitos, plateletas, estructuras octaédricas y dendríticas, Fig. 1, que coincidían con la morfología del depósito rojo remanente en ciertas zonas de las láminas, Fig. 2, 3 y 4.

Por debajo de esta capa se encontró un film delgado, adherente color azul grisáceo de brillo metálico. El análisis por SEM del mismo (Fig. 5) mostró las distintas etapas de crecimiento del óxido por la variación de la densidad de los núcleos en los distintos granos del metal, siendo evidentes los bordes de grano por el cambio abrupto en la densidad de partículas entre ellos.

Cuando el film crece las variaciones de espesor desaparecen gradualmente, modificándose el tamaño y la forma cristalina de los agregados.

La diferencia morfológica apreciada entre ambas capas debe analizarse considerando la modificación introducida por las condiciones oxidantes del ensayo al mecanismo aceptado de formación de una doble capa de magnetita (capa interna protectora, densa, de cristalitos; capa externa de grandes cristales o agregados, no protectora y discontinua) sobre hierro o aceros en agua alcalinizadas a alta presión.

Los cristales que componen la capa interna se forman en condiciones casi de equilibrio en tanto que las morfologías dentadas o dendríticas pueden atribuirse a efectos puntales y son indicadoras de una precipitación muy rápida en condiciones sobresaturadas^{3,4}.

La identificación de los óxidos por difracción de electrones permitió caracterizar hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lo cual coincide con la morfología observada en la capa externa⁵. En cambio, la similitud de los espaciados de

Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hace necesario otro enfoque para analizar los diagramas correspondientes a la capa interna. Estudios recientes indicarían la existencia de una capa de magnetita cercana al metal con un óxido no estequiométrico sobre ella que ha sido identificado como material tipo espinela defectuoso. Se obtiene por oxidación de magnetita o reducción de hematita, se lo caracteriza como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y en los estudios de Bloom y Goldenberg se lo denomina $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ "húmedo" (HFe_5O_8 ó $\text{H}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$).

Experiencia N° 2

Las láminas estaban cubiertas por un depósito negro azulado brillante de naturaleza adherente. Este brillo metálico se atribuye a electrones libres en las bandas de conducción y caracteriza a la magnetita.

El diagrama de difracción de electrones confirmó la existencia de magnetita pues se encontraron las líneas más intensas de la misma (junto con otras no identificadas).

El análisis por SEM mostró en todas las láminas la existencia de una película tipo gel (Figura 6) así como la formación incipiente de cristales dentro de esta capa (Figura 7). Esta modificación debe ir acompañada por los cambios parciales de oxidación de hierro (II) a hierro (III).



FIGURA 1

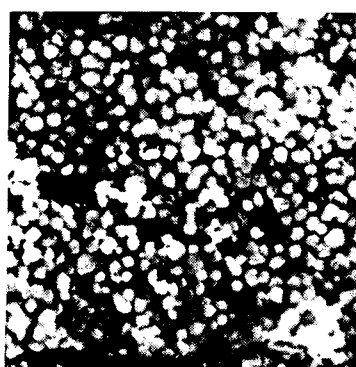


FIGURA 2



FIGURA 3



FIGURA 4

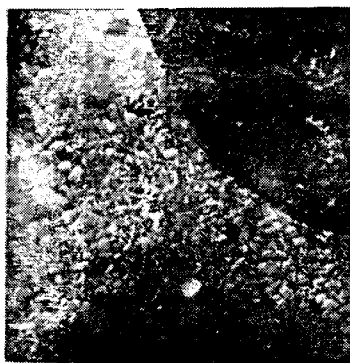


FIGURA 5

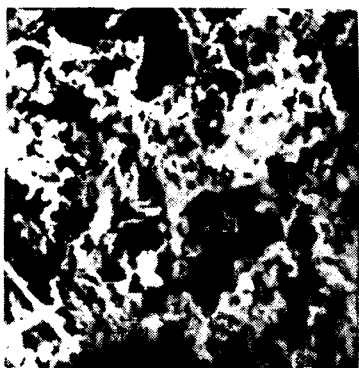


FIGURA 6

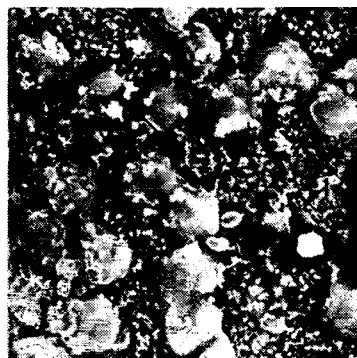


FIGURA 7

Conclusiones

- 1.- Se ha caracterizado la morfología y composición de las capas de óxido formadas sobre hierro en condiciones redox muy diferentes.
- 2.- Se destaca el rol que juegan los aleantes en el comportamiento de los aceros, ya que a ellos deben atribuirse las diferencias encontradas en la morfología del film de óxido cuando se la compara con la respuesta del metal puro.

- 1.- C.Leygraf, E. Steffany G. Schön, Scand. J. of Metallurgy 2, 313 (1973).

- 2.- A.M. Olmedo, M. Villegas, R. Crovetto y H. Corti, presentado en la IX Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, (1980).
- 3.- J.B. Moore y R. Jones, J. Electrochem Soc., 115, 576 (1968).
- 4.- R.W. Staehle y K.N. Shetty, Corrosion, 26, 451 (1970).
- 5.- R.L. Tollman y E.A. Gulbransen, J. Electrochem. Soc. 117, 250 (1970).

11. REDEPOSICION DE PARTICULAS DURANTE UNA DESCONTAMINACION. USO DE DISPERSANTES PARA SU DISMINUCION

E. Baumgartner y J. Torok*

Estudios experimentales previos indican que durante la descontaminación de reactores tipo CANDU por el método CANDECON, algunos de los productos de activación y casi todos los productos de fisión son removidos junto con partículas de magnetita y óxido de uranio. Estas partículas tienen tendencia a redepositarse en el circuito que se está descontaminando, fenómeno que reduce apreciablemente la eficacia de la descontaminación. Se concluyó que para evitar este problema la vía con mayores probabilidades de éxito sería el uso de dispersantes adecuados para mantener a las partículas de magnetita y de óxido de uranio durante más tiempo en suspensión.

Un estudio de la literatura pertinente indicó que ciertos polielectrolitos de peso molecular relativamente bajo y de carga opuesta a la carga de las partículas coloidales presentes en la solución podrían ser utilizados para los fines perseguidos, ya que su adsorción irreversible confiere una capa protectora y aumenta la carga superficial de dichas partículas. Ambos factores, el estérico y el electrostático, reducen la tendencia a la aglomeración y a la redeposición.

Los objetivos del presente estudio fueron:

- a) confirmar la eficacia del agregado de polielectrolitos a la solución CANDECON para reducir el fenómeno de redeposición de partículas radiactivas.

Presentado en la "International Conference on Decontamination of Nuclear Facilities", Niagara Falls, Canadá, 1982.

* Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited.

- b) Hacer una selección de los polielectrolitos más promisorios de entre una gran variedad de productos comerciales.
- c) Estudiar el efecto sobre la eficacia en la disminución de la redeposición de cambios en las siguientes variables: Naturaleza química del monómero, concentración y peso molecular de los polielectrolitos e introducción de un detergente como componente adicional.
- d) Analizar el efecto de la presencia de polielectrolitos en la solución CANDECON sobre sus propiedades descontaminantes.

Para lograr estos objetivos se desarrolló el siguiente método experimental: en un recipiente de reacción cerrado se establecían condiciones típicas de descontaminación por el método CANDECON, o sea 85°C y pH alrededor de 2.2, obtenido por la disolución de reactivo LND-101 al 0.1%.

Para realizar los experimentos se sumergían un par de probetas de acero al carbono en dicha solución, agitada por burbujeo de nitrógeno, durante 2.5 horas. Una de las probetas había sido preoxidada en un "loop" del reactor experimental NRU de la Atomic Energy of Canada Limited y por lo tanto estaba contaminada, mientras que la otra probeta había sido oxidada en un autoclave inactivo. Durante la descontaminación se seguía el cambio de pH de la solución y después de finalizada la experiencia se medía la transferencia de actividad a la probeta originalmente inactiva y a la solución, como asimismo la actividad remanente sobre la probeta originalmente activa. Se realizaron experimentos con la adición de polielectrolitos, como así también sin polielectrolito presente. Para la actividad depositada sobre la probeta inactiva se calculó la relación:

$$R = \frac{\text{actividad sin polielectrolito agregado}}{\text{actividad con adición de polielectrolito}}$$

y se la usó como medida cuantitativa de la eficacia del polielectrolito para reducir la redeposición de actividad.

Se ensayaron polielectrolitos tales como poliacrilato de sodio, polimetacrilato de sodio, metilviniléter/anhídrido maleico, poliamina, poli-

acrilato de sodio más detergente, y mezclas conteniendo polielectrolitos carboxilados y sulfonados. El análisis de los resultados obtenidos de R y de los factores de descontaminación correspondientes a la probeta inicialmente activa llevan a las siguientes conclusiones:

- i) Todos los polielectrolitos ensayados reducen la deposición de actividad. Los valores de R varían entre un mínimo de 1.3 y un máximo de 17.
- ii) La presencia de un detergente en la solución de polielectrolito no influencia el efecto del polielectrolito sobre la redeposición de actividad, aunque parecería tener un efecto positivo sobre el factor de descontaminación.
- iii) El valor de R aumenta primero al aumentar la concentración de polielectrolito para luego hacerse relativamente constante a partir de aproximadamente 100 mg de polielectrolito/kg de agua.
- iv) En el rango de pesos moleculares cubiertos en el presente estudio, 2000 hasta 76000, no se observa una dependencia particular de R con esta variable.
- v) El ácido poliacrílico es más efectivo que el ácido polimetacrílico.
- vi) Una mezcla de polielectrolitos conteniendo polímeros sulfonados y carboxilados es mucho menos efectiva que polímeros carboxilados solamente.
- vii) A pesar que los mejores resultados para reducir aglomeración de partículas coloidales fueron obtenidos usando polielectrolitos de carga opuesta a la de las partículas, lo cual es debido a la fuerte atracción electrostática, algunos resultados de la literatura indican que aún en el caso de cargas similares puede haber adsorción.
Es evidente que efectos no electrostáticos deben ser los responsables de este comportamiento. Esto podría explicar porqué un electrolito de carga positiva, una poliamina, inhibe, aunque en grado reducido, la redeposición de partículas de magnetita.
- viii) La presencia de polielectrolito no parece tener un efecto significativo sobre el factor de descontaminación.

Para visualizar mejor la importancia relativa de la redeposición

de actividad se calculó su porcentaje, referido a la cantidad total de actividad de ^{60}Co removida durante una descontaminación. Para esto se aplicó la ecuación:

$$\% \text{ redepositado} = \frac{2 \text{ PI}}{2 \text{ PI} + \text{ L}} \times 100$$

PI es la actividad total medida sobre la probeta inicialmente inactiva y L es la actividad total medida en el líquido luego de la descontaminación. Se supone que la cantidad de actividad por unidad de área depositada sobre una probeta activa es la misma que la depositada sobre una probeta inicialmente inactiva, de ahí la introducción del factor 2 en la ecuación, ya que las áreas de ambas probetas son similares. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla I. Se puede observar que en la ausencia de polielectrolito se redeposita un 15% de la actividad removida durante la descontaminación, mientras que con la adición de polielectrolito se produce una dramática mejoría.

Es interesante comparar la redeposición sobre diferentes superficies metálicas. Con este propósito se introdujo al recipiente de reacción durante algunos experimentos una probeta inactiva de Incoloy 800, que es otro constituyente principal de los reactores CANDU y se midió su actividad al final de la experiencia. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla II. Se puede ver que los valores de R son siempre mayores que uno, lo cual indica que los polielectrolitos son también efectivos para reducir la redeposición sobre este tipo de superficie, pero que son en general menores que los obtenidos para una superficie de acero al carbono. Por otro lado, la cantidad total de actividad por probeta depositada sobre Incoloy 800 es 20-50 veces menor que la cantidad depositada sobre acero al carbono, lo cual indica que el problema de la redeposición es mucho menos serio para el caso de la aleación cromo-níquel.

TABLA I

Adición de polielectrolitos durante una descontaminación CANDECON
Porcentaje de redeposición referido a la cantidad total de actividad de ^{60}Co removida.

Polielectrolito	Peso molecular	Concentración mg/kg	Porcentaje de redeposición
Sin	---	---	15
Poliacrilato de sodio + detergente	desconocido	110	2.3
Polielectrolitos carboxílicos más polielectrolitos sulfonados	desconocido	110	8,5
Poliacrilato de sodio	3.000	5	4.4
Poliacrilato de sodio	3.000	25	2.7
Poliacrilato de sodio	3.000	50	2.4
Poliacrilato de sodio	3.000	150	1.5
Poliacrilato de sodio	3.000	250	2.0
Poliacrilato de sodio	3.000	350	1.3
Poliacrilato de sodio	3.000	450	0.8
Polimetacrilato de sodio	3.000	50	5.7
Poliacrilato de sodio	27.000	55	4.3
Poliacrilato de sodio	76.000	55	3.3
Poliamina	desconocido	110	7.7
Metilvinil éter/ anhídrido maleico	bajo	110	2.8

TABLA II

Adición de polielectrolitos durante una descontaminación CANDECON.
Redeposición de actividad sobre Incoloy-800.

Polielectrolito	Concentración mg/kg	R ^{60}Co	S
Sin	---	---	52
Polielectrolitos carboxílicos más polielectrolitos sulfonados	110	1.3	55
Poliacrilato de sodio	150	5	25
Poliacrilato de sodio	350	4.5	21
Metilvinil éter/ anhídrido maleico de peso molecular bajo	110	3.6	33

Actividad total depositada sobre probetas inicialmente inactivas de acero
al carbón

$$S = \frac{\text{Actividad total depositada sobre probetas inicialmente inactivas de Inco-loy-800.}}{\text{Actividad total depositada sobre probetas inicialmente inactivas de acero al carbón}}$$

12. ESTUDIO CINETICO DE LA DESCONTAMINACION DE ACERO AL CARBONO CON SOLUCIONES CANDECON[#].

E. Baumgartner y D.H. Lister*

CANDECON es un proceso de descontaminación en el cual se regeneran en forma continua, por medio de resinas de intercambio iónico, los reactivos que se encuentran formando soluciones relativamente diluídas con el agua pesada del circuito primario de reactores tipo CANDU. En el presente trabajo se ha estudiado la velocidad con que se desarrolla la reacción de descontaminación, con el fin de identificar los mecanismos que la controlan y cuantificar la cinética. Para ello se estudió la influencia de diversas variables como concentración del reactivo, temperatura, velocidad de flujo, diámetro del tubo contaminado, etc.

Para poder realizar este estudio se utilizó un circuito que simula lo más aproximadamente posible las condiciones reales en un reactor CANDU durante una descontaminación y que al mismo tiempo permite estudiar las variables enunciadas más arriba y hacer un análisis adecuado de los resultados obtenidos. En la Figura I se presenta un esquema de este circuito.

La cinética de descontaminación se estudió por medición de la velocidad de desaparición de ⁶⁰Co sobre un tubo contaminado a través del cual circulaba el reactivo CANDECON (LND-101), consistente de una mezcla de ácidos orgánicos débiles y un complejante. La primera variable analizada fue la velocidad de flujo de la solución a temperatura, pH, concentración de LND-101 y diámetro del tubo contaminado constante ((83 ± 2)°C, 2.5, 0.1% y 0.62 cm res-

Presentado en la "International Conference on Decontamination of Nuclear Facilities", Niagara Falls, Canadá, 1982.

* Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited.

pectivamente). En todos los casos, aproximadamente un 80% de la actividad sobre el tubo contaminado es removido rápidamente, en tiempos del orden de los minutos, mientras que el resto es removido mucho más lentamente. Un análisis por cuadrados mínimos de las pendientes iniciales de las curvas (actividad de ^{60}Co remanente sobre el tubo contaminado) vs. tiempo en función del número de Reynolds (Re) dió como resultado la ecuación

$$\text{Velocidad inicial de descontaminación} = 0.0236 \text{ Re}^{0.85} \quad (1)$$

Una inspección de las ecuaciones teóricas válidas para la transferencia de masa correspondiente a flujos turbulentos en tubos cilíndricos rectos indica que el exponente en la ecuación (1) debería ser 0.86. Esta coincidencia lleva a la conclusión que efectivamente la reacción de descontaminación está controlada por la transferencia de masa y no por la reacción química de disolución, al menos en su parte inicial.

Los experimentos realizados a diferentes concentraciones de LND-101 (temperatura: $(83 \pm 2)^\circ\text{C}$ y Número de Reynolds: (3000 ± 100) conducen a la siguiente expresión

$$\text{Velocidad inicial de descontaminación} \propto (\text{LND-101})^{0.5 \pm 0.2}$$

en el rango de concentraciones cubierto en el presente estudio (0.02 - 0.2%).

Un análisis de los resultados correspondientes a los experimentos realizados con tubos de diámetro interno 0.94 cm conducen a la ecuación

$$\text{Velocidad inicial de descontaminación} = 0.0177 \text{ Re}^{0.82} \quad (2)$$

Para flujos turbulentos en tubos cilíndricos, el coeficiente de transferencia de masa es inversamente proporcional al diámetro del tubo, a número de Reynolds constante. Dado que el coeficiente de transferencia de masa es proporcional a la velocidad de descontaminación, si el proceso está controlado por la transferencia de masa, la relación de velocidades iniciales de descontaminación para dos tubos de diferente diámetro debería ser igual a la relación inversa de dichos diámetros.

Utilizando las ecuaciones (1) y (2) se obtienen valores de relación de velocidades iniciales de descontaminación que varían entre 1.64 y 1.76 en el rango de número de Reynolds 1000 y 10000, resultados que confirman la condición que el proceso está controlado por la transferencia de masa, ya que la relación inversa de los diámetros es 1.52.

El estudio de la cinética de descontaminación a distintas temperaturas y manteniendo constante el número de Reynolds (3000 ± 100), pH (2.5), concentración de LND - 101 (0.1%) y diámetro del tubo contaminado (0.62 cm), permitió obtener la energía de activación del proceso que controla la velocidad. Se obtuvo un valor de (4.5 ± 1.7) Kcal/mol. La magnitud de este valor nuevamente confirma la conclusión previa de que la reacción en estudio está controlada por la transferencia de masa.

En todas las experiencias se determinaron factores de descontaminación (FD) = (actividad sobre el tubo contaminado antes de la descontaminación / actividad sobre el mismo tubo luego de la descontaminación) on-line y off-line. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla I. Se puede observar que los

factores de descontaminación tienden a aumentar cuando aumenta la velocidad de flujo (a diámetro constante). Esto indicaría que las fuerzas originadas por el flujo del agua a través del tubo contaminado son importantes en el proceso de descontaminación. Esta conclusión parece contradictoria con la observación experimental de que no hay desprendimiento de partículas de óxido (spalling) cuando se realiza una "descontaminación" con agua caliente. Una explicación posible para esta contradicción es que las fuerzas friccionales del líquido que fluye sobre la pared de óxido son efectivas solamente cuando el ácido disolvente está presente. Llama la atención por otro lado que los cambios de temperatura no parecen afectar a los factores de descontaminación. Cuando se analizan los FD a concentración variable no es posible encontrar una tendencia clara, excepto que a la concentración más baja estudiada (0.02%), aparece una drástica disminución. La discrepancia entre los valores de FD medidos on-line y off-line para ^{60}Co puede ser debida a la posibilidad de un ataque al tubo contaminado en el tiempo que media entre la **suspensión** del experimento y la remoción del tubo para su conteo.

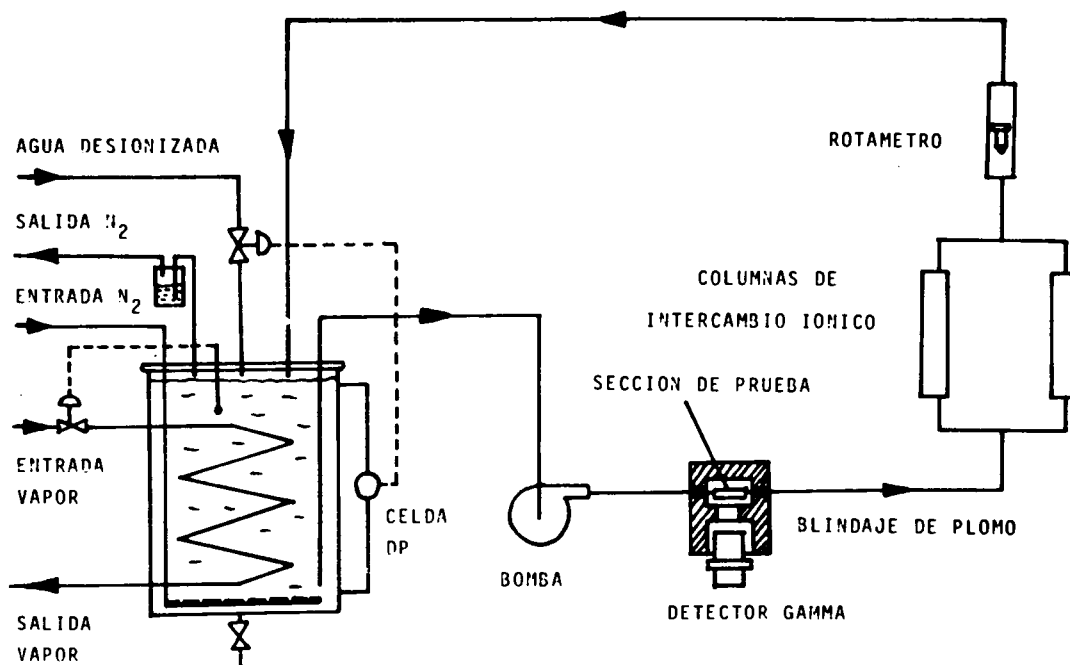


FIGURA I. ESQUEMA DEL CIRCUITO DE DESCONTAMINACION

TABLA I

Factores de Descontaminación (FD)

(Para acero al carbono tratado con el reactivo CANDECON)

Temperatura	83	75	50	43	28	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83
Concentración de LND-101(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.05	0.02	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Número de Reynolds	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	940	2380	2770	4950	7030
⁶⁰ Co*	6.2	6.6	5.8	6.3	13.0	32	92	26	4.8	4.1	4.5	6.2	6.8	7.8	15.9
⁶⁰ Co	6.1	9.1	6.0	6.6	13.7	198	482	67	5.1	4.4	4.8	6.1	19.1	14.2	374
⁵¹ Cr	2.7	1.8	1.4	1.4	1.9	1.9	6.8	--	<1.0	---	2.5	2.7	---	5.6	---
⁵⁸ Co	7.9	12.4	8.5	9.3	15.0	73	134	48	5.8	5.4	6.3	7.9	31.4	18	324
⁹⁵ Zr	---	3.4	1.6	2.0	1.9	37	24	58	1.3	1.4	---	---	5.9	5.7	97
⁹⁵ Nb	---	1.5	1.0	1.2	1.1	27	35	34	1.1	1.5	---	---	5.9	---	86

* Medidos on-line

13. DESCONTAMINACION QUIMICA DE REACTORES NUCLEARES. I: ESTUDIOS DE DISOLUCION DE OXIDOS EN LABORATORIO

M.A. Blesa, E.B. Borghi, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto, P.J. Morando y A.E. Regazzoni

Introducción

Al efecto de desarrollar una tecnología competitiva en el campo de la descontaminación de reactores nucleares se ha iniciado un plan escalonado de tareas que involucra investigación en aspectos básicos, tareas de desarrollo en circuitos experimentales de prueba, y estudios en planta. El presente trabajo describirá algunos aspectos del primer punto, mientras que los siguientes se referirán a los puntos restantes. No se discute en estos tres trabajos los logros alcanzados mediante el método del Ciclaje Fisicoquímico¹, que han sido descriptos previamente, y que no es un método alternativo de descontaminación (respecto a los métodos químicos), sino complementario.

El objetivo de todo método químico es el de disolver, total o parcialmente, los óxidos crecidos y/o depositados sobre los materiales estructurales; para encarar dicho objetivo en forma racional y optimizando los esfuerzos, debe contarse primeramente con un conocimiento básico general de los mecanismos por los cuales los agentes descontaminantes disuelven los óxidos. Para ello deben emplearse sistemas modelo bien definidos, que incluyen partículas sintéticas de crud y agentes de disolución de propiedades muy bien conocidas; ambos han sido desarrollados en nuestros laboratorios²⁻⁴, y en el presente trabajo discutiremos los mecanismos de disolución de ferritas sintéticas (óxidos mixtos de hierro y otro metal divalente, con estructura de espinela) por el ácido tioglicólico y la interacción magnetita-EDTA. En estos estudios se pone énfasis en la comprensión de la importancia que tienen en la disolución el tamaño y la forma de las partículas de crud sintético; la concentración del reactivo y el pH del medio; la temperatura; la composición química del óxido.

Parte Experimental

Ferritas de níquel y de cobalto de distintas estequiometrías fueron sintetizadas según la técnica descrita en un trabajo anterior, caracterizándoselas de la forma usual⁵.

Los estudios cinéticos se realizaron agregando cantidades medidas de ácido tioglicólico a suspensiones de pH y contenido de sólido bien definidos; la mezcla se mantenía termostatzada, y se retiraban periódicamente muestras de fase líquida para determinar la concentración de hierro disuelto midiendo la absorbancia a 530 nm del complejo de hierro con el anión tioglicolato en medio alcalino⁶.

La interacción de magnetita con EDTA fue estudiada siguiendo la variación temporal del pH de una suspensión que contenía ambas sustancias, o midiendo el volumen de ácido que se debía agregar para mantener el pH constante.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra una curva típica de evolución de la concentración de hierro en solución. La forma de las curvas fue en general similar a la señalada en la Figura 1, si bien a pH inferiores a 3,5 y superiores a 5,5 se detectaban valores anormales en las etapas iniciales de la disolución.

La información contenida en las curvas de disolución puede emplearse para comprender los mecanismos de disolución del óxido. A continuación se resumen las conclusiones más importantes.

- 1.- En las condiciones de nuestros experimentos, la difusión de reactivos no limita apreciablemente la velocidad de reacción, ya que bajo agitación más intensa se obtienen las mismas velocidades.
- 2.- Los datos experimentales son en principio compatibles con varias interpretaciones empíricas para la ley cinética. En principio, y basándonos en nuestros estudios previos de la magnetita^{7,8}, nos inclinamos por la siguiente ley cinética:

$$1 - (1 - f)^{1/3} = k t \quad (1)$$

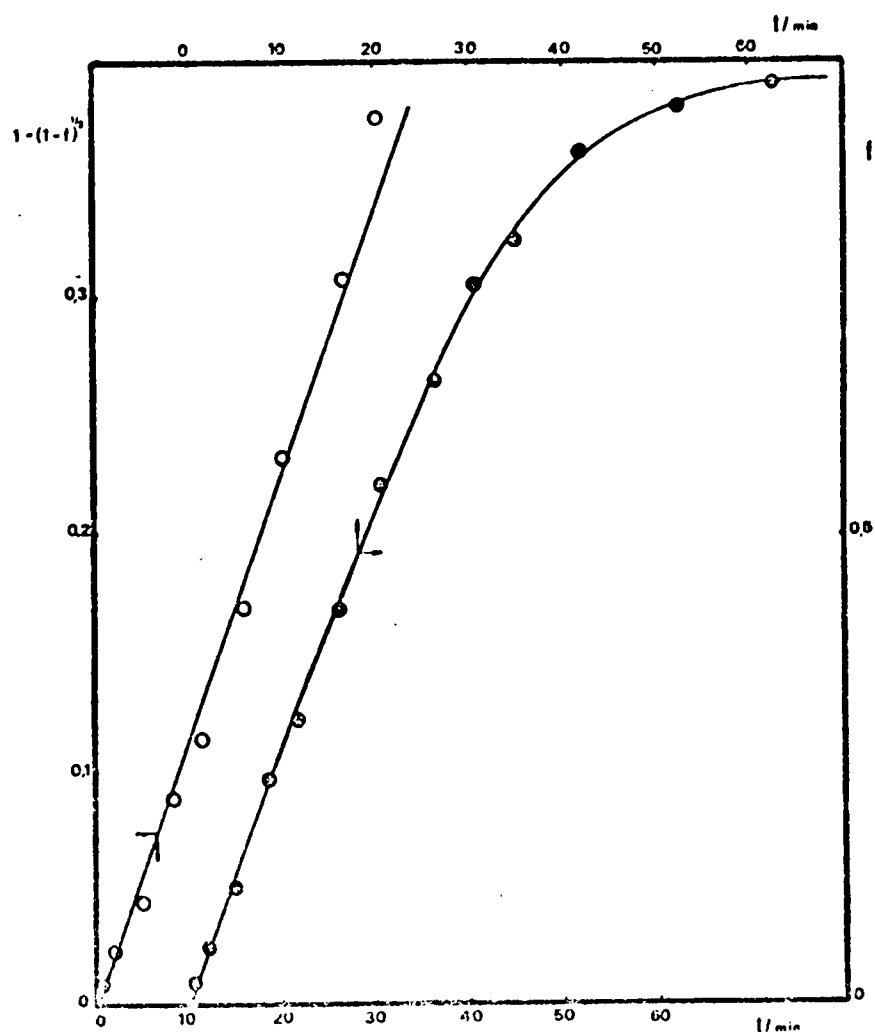


FIGURA 1

Evolución del factor de disolución y de la expresión $1 - (1 - f)^{1/3}$ con el tiempo para una ferrita de níquel.

donde f es la fracción de sólido disuelta. Esta ecuación indica que la cantidad de área superficial disponible limita la velocidad de reacción, y debe por lo tanto esperarse disolución rápida en el caso de depósitos formados por partículas pequeñas y rugosas, y disoluciones más lentas en depósitos de alto grado de cristalinidad.

3.- El pH tiene una influencia muy grande sobre la velocidad de disolución (la velocidad aumenta exponencialmente al disminuir el pH). En la práctica, el pH debe pues ser tan bajo como sea compatible con la protección del material estructural frente a la agresividad del reactivo.

A partir de los resultados del estudio de la reacción del EDTA con la magnetita, por su parte, se llega a las siguientes conclusiones:

- 1.- Tal como lo muestra la Tabla 1, el EDTA por sí sólo es un agente de disolución de magnetita muy pobre.
- 2.- En cambio, su alto poder de quelación lo hace un agente muy efectivo para retener en solución los iones hierro (II) puestos en solución por agentes de disolución reductores. En la Figura 2 se muestra la variación con el pH de la afinidad aparente del EDTA por el hierro (II), calculada como $\log (\text{FeEDTA}^{2-})/(\text{Fe}^{2+})C_{\text{EDTA}}$. Se puede advertir que en soluciones fuertemente ácidas, como las que están en contacto con las resinas de regeneración de reactivos en los procesos CAN-DECON, la afinidad disminuye; este hecho se emplea precisamente para retener los iones en dichas resinas, regenerando el EDTA libre.

TABLA I

Disolución de magnetita con EDTA

Experiencias a pH constante

Experiencias a pH variable

pH	Δt	$f \cdot 10^3$	pH_i	pH_f	Δt	$f \cdot 10^3$
4,20	22 h	2,78				
4,66	15 h 30'	2,04	2,99	3,41	20 h 30'	3,09
6,16	21 h 30'	2,19	6,16	8,16	19 h 10'	1,24
6,48	10 h	2,55	7,42	9,20	19 h 10'	0.70
6,56	20 h 30'	1,90	8,33	9,38	18 h 40'	0.89
8,20	20 h 30'	1,80				
8,42	23 h	1,15				

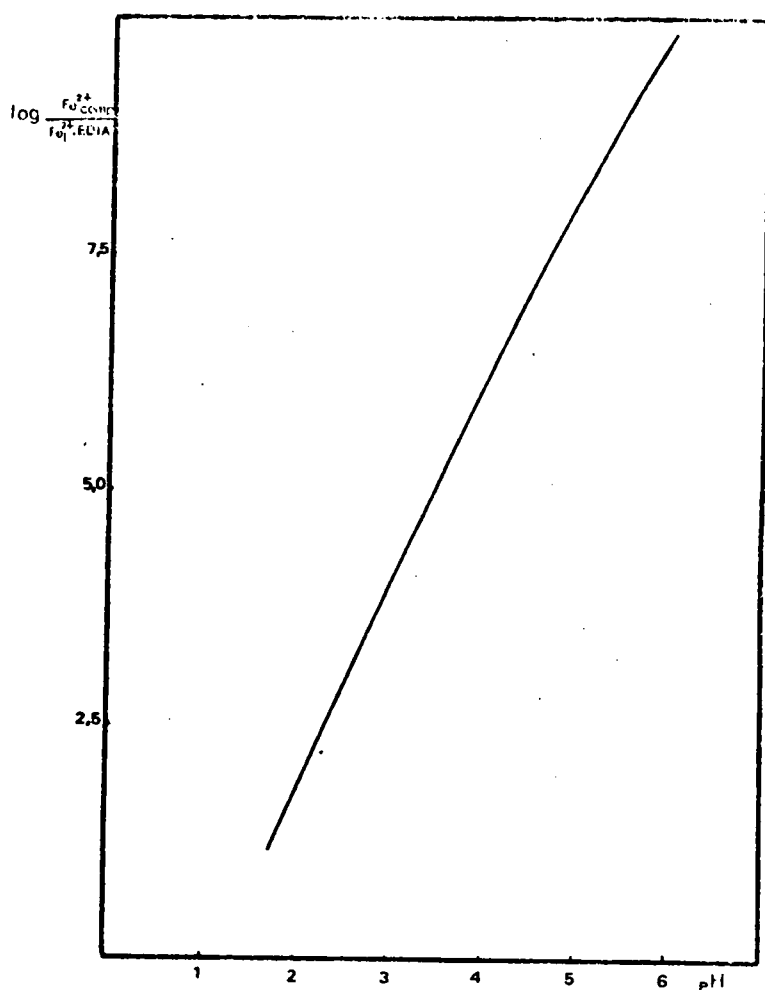


FIGURA 2

Afinidad aparente del Fe(II) por el EDTA en función del pH

- 1.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, R. Fernández Prini, G.A. Urrutia, J. Recalde, F. Roumiguere, A.A. Klekl y P. Eppenstein, IX Reunión de la AATN, Bariloche 1980.
- 2.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1489 (1981).

- 3.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", ed. British Nuclear Energy Society, Vol.2, pág. 171 (1980).
- 4.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia, VIII Reunión de la AATN, Buenos Aires (1979).
- 5.- M.A. Blesa, N. Figliolia, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto y S.I. Passaggio, X Reunión de la AATN, Bahía Blanca (1981).
- 6.- D. Leussing y I.M. Kolthoff, J.Am.Chem.Soc. 75, 390 (1953).
- 7.- H. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, Actas de la VII Reunión de la AATN, San Rafael (1978).
- 8.- E. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1649 (1982).

14. DESCONTAMINACION QUIMICA DE REACTORES NUCLEARES. II
ESTUDIO DE DISOLUCION DE OXIDOS Y DESCONTAMINACION
EN CIRCUITOS EXPERIMENTALES.

E.C. Baumgartner y M.A. Blesa.

Existen en principio tres estrategias diferentes en descontaminación química, que encuentran aplicación a situaciones distintas: Los métodos enérgicos de descontaminación, ejemplificados por el tratamiento AP-Citrox, que son particularmente útiles para la descontaminación de equipos y componentes de aceros inoxidable, los métodos suaves, como el CANDECON, utilizados para descontaminar sistemas que emplean acero al carbón, y los métodos que emplean sales que contienen iones metálicos en bajo estado de oxidación, desarrollados en Inglaterra por el Central Electricity Generating Board.

Para el desarrollo de procedimientos químicos de descontaminación es imprescindible, una vez completados los estudios de laboratorio, realizar estudios de efectividad y agresividad en circuitos de ensayo que reproduzcan en lo posible las condiciones del procedimiento tal como se lo aplicará con posterioridad.

En el presente trabajo se describe dicho tipo de ensayo para probar mezclas descontaminantes suaves desarrolladas por el Departamento Química de Reactores.

En reactores de agua presurizada que emplean elevada proporción de acero al carbono en el circuito primario, las capas de óxido que deben ser removidas están constituídas principalmente por magnetita, Fe_3O_4 , y ha quedado demostrado que dichas capas de óxido crecidas y depositadas sobre acero al carbón pueden ser removidas por circulación de una solución que contiene mezclas de ácidos orgánicos complejantes diluídos, y además sin necesidad de una etapa previa de permanganato alcalino. Un componente muy empleado en dichas mezclas es el ácido etilen diaminotetraacético (EDTA), que for-

ma complejos muy estables con los iones metálicos liberados en el proceso de disolución. Dichos iones son circulados como complejos por un lecho de resina catiónica fuerte, donde quedan retenidos los iones metálicos y se regenera el reactivo complejante libre.

La experiencia indica que el EDTA posee características desfavorables desde el punto de vista de la remoción adecuada de los cationes en la resina, ya que las constantes de estabilidad de los complejos que forma con los iones metálicos son muy elevadas. Esto resulta ventajoso para el transporte de cationes hasta la resina, pero hace que sea desfavorable el equilibrio de extracción en la resina. Además, el hecho que el Co^{2+} forma con el EDTA un complejo más estable que el Fe^{2+} , trae como consecuencia una elución rápida del $^{60}\text{Co}^{2+}$ al saturarse la resina.

En el presente trabajo se presenta la evaluación comparativa de la eficiencia de descontaminación de una mezcla de ácidos orgánicos, en la que se ha buscado reemplazar proporciones variables de EDTA por otros agentes complejantes, con miras a mejorar las características de retención de la resina.

EXPERIMENTAL

Las experiencias se realizaron en un circuito de circulación descrito esquemáticamente en la Figura 1, en el cual se simulan las condiciones de descontaminación en un reactor. Se determinaron los factores de descontaminación (DF) logrados con diferentes mezclas desarrolladas por el Departamento de Química de Reactores (DQR-XI y DQR-YI) y con el reactivo CANDECON de London Nuclear Services Ltd., LND-101, sobre probetas de acero al carbono, acero inoxidable 410 e Inconel 600 que fueron oxidados y contaminados en un "loop" del reactor experimental NRX de Chalk River Nuclear Laboratories de la Atomic Energy of Canada Limited.

Los ensayos fueron realizados a 85°C y $\text{pH} = 4.5$, siendo el tiempo de descontaminación 4 horas. El flujo en el circuito principal era de $5\text{dm}^3\text{ min}^{-1}$, mientras que en el circuito de purificación era de $0.1\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se muestra la eficiencia comparativa de los reactivos LND-101 y DQR-X1.

TABLA I

Resultados de los ensayos de descontaminación de acero al carbón y de acero inoxidable 410 con LND-101 y DQR-X1

Aleación	Isótopo	DF	
		LND-101	DQR-X1
Acero al Carbón	^{60}Co	3.41	2.80
	^{144}Ce	2.70	2.61
	^{54}Mn	2.51	2.45
Acero Inoxidable 410	^{60}Co	1.07	1.06
	^{95}Nb	1.05	1.28
	^{58}Co	1.14	1.06
	^{54}Mn	1.05	1.07
	^{59}Fe	1	1.15

El análisis de estos resultados permite concluir que en las superficies estudiadas, acero al carbón y acero inoxidable 410, no se detectan diferencias apreciables en el comportamiento de las distintas mezclas.

Lo mismo sucede en el caso del Inconel 600, para el cual la mezcla DQR-X1 es igualmente inefectiva para la descontaminación que el LND-101, ya que ambas dan factores de descontaminación próximos a uno.

En la Tabla II se resumen las determinaciones de velocidad de corrosión, obtenidos por pesada, expresadas como velocidades de penetración en $\mu\text{ m hora}^{-1}$. La misma conclusión es aplicable: no hay diferencias apreciables entre las distintas mezclas, aunque podría afirmarse que la mezcla DQR-X1 ofrece una pequeña ventaja sobre la LND-101, ya que parece ser ligeramente menos corrosiva.

TABLA II

Aleación	Tratamiento	Velocidad de corrosión ($\mu\text{ m hora}^{-1}$)
Acero al carbón	LND-101	4.30×10^{-1}
	DQR-X1	3.63×10^{-1}
	LND-101	1.61×10^{-2}
Acero inoxidable 410	DQR-X1	0.95×10^{-2}

De los experimentos realizados se desprende por lo tanto que existe un comportamiento similar entre los reactivos LND-101 y DQR-X1.

Este resultado es altamente promisorio, ya que significa que se podrá reemplazar el EDTA por otros reactivos, con lo cual se eliminarían los problemas expuestos más arriba, sin que por eso disminuya su eficacia ni que aumente su poder corrosivo.

Se realizó también la evaluación preliminar de una mezcla descontaminante completamente distinta (DQR-Y1) que contiene entre otros aditivos un ácido orgánico capaz de reducir Fe(III) a Fe(II) y que cumple simultá-

neamente funciones de disolvente y de complejante . En la Tabla III se muestran los factores de descontaminación y las velocidades de corrosión encontradas para acero al carbón y acero inoxidable 410. Los resultados indican un comportamiento del DQR-Y1 similar al del LND-101 y DQR-X1, es decir una efectividad adecuada para acero al carbón y poco efecto sobre superficies de acero inoxidable, en condiciones similares a las de un reactor CANDU, o sea con gran porcentaje de superficies de acero al carbón. En el caso del acero al carbón la efectividad es incluso mayor, pero por otro lado la agresividad a las superficies parece ser mayor, aunque los valores encontrados todavía pueden ser considerados como aceptables, máxime si se tiene en cuenta la posibilidad de disminuir el tiempo de contacto.

TABLA III

Resultados de los ensayos de descontaminación de acero al carbono y acero inoxidable 410 con DQR-Y1 .

Aleación	Isótopo	DF	Velocidad de corrosión (μ m hora ⁻¹)
Acero al carbón	⁶⁰ Co	6.15	9.8x10 ⁻¹
	¹⁴⁴ Ce	8.53	
	⁵⁴ Mn	7.97	
	¹²⁴ Sb	1.67	
Acero Inoxidable 410	⁶⁰ Co	1.08	6.8x10 ⁻²
	⁵⁸ Co	1.05	
	⁵⁴ Mn	1.32	
	⁵⁹ Fe	1.38	

AGRADECIMIENTO

A los Chalk River Nuclear Laboratories de la Atomic Energy of Canada Limited y en particular a los Dres. D. Lister y J. Torok por habernos facilitado el uso de sus instalaciones.

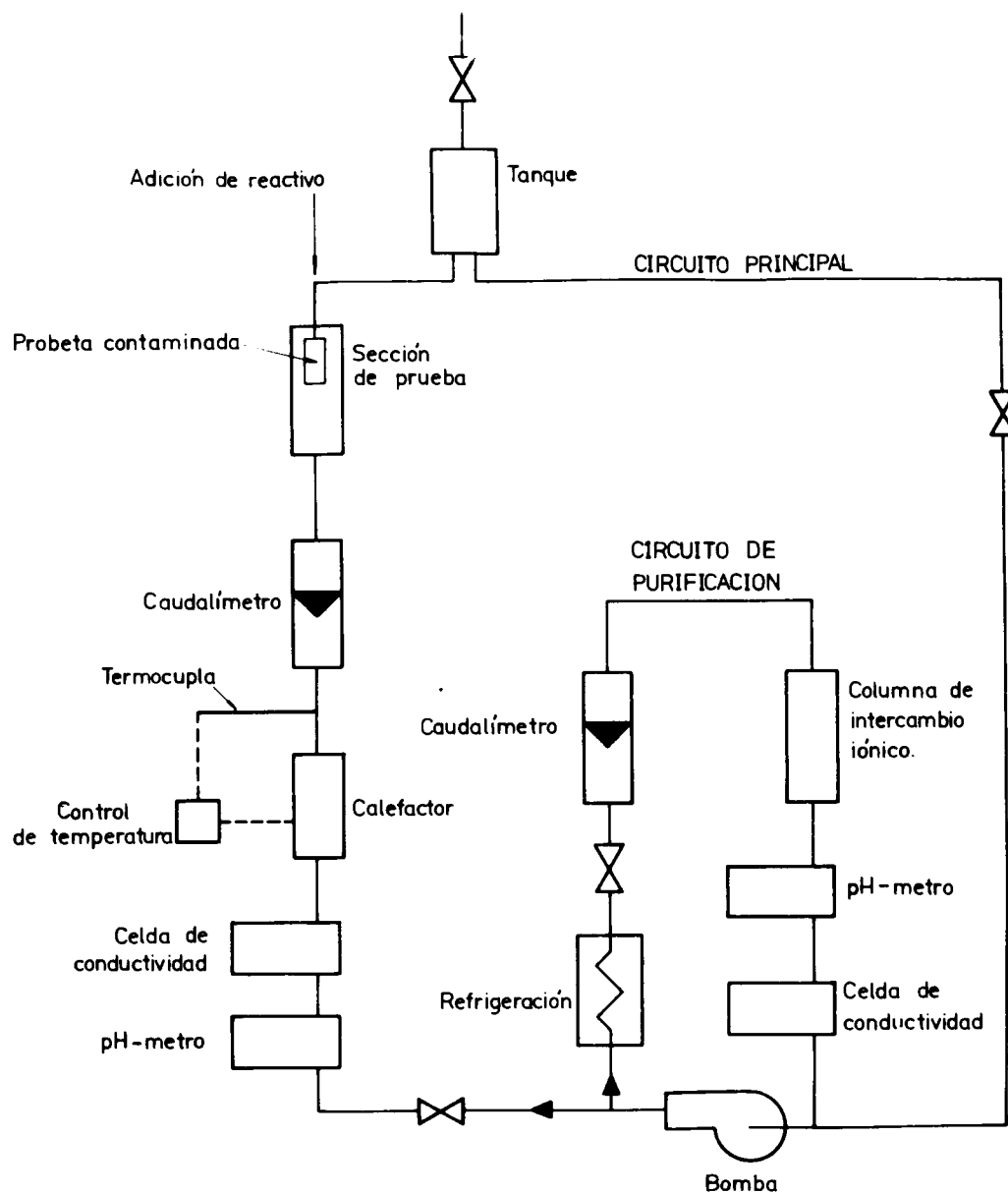


FIGURA 1

15. DESCONTAMINACION QUIMICA DE REACTORES NUCLEARES. III.
ESTUDIOS DE DISOLUCION DEL CRUD DE LA CENTRAL NUCLEAR
ATUCHA

M.A. Blesa, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, J.G.
Riesgo, G.A. Urrutia, A.A. Klekl# y J. Cesario#.

La caracterización del comportamiento de los productos de corrosión formados en planta es una etapa imprescindible en el desarrollo de procedimientos eficientes de descontaminación. Los ensayos realizados con crud sintético cumplen una valiosa función en la evaluación de las posibilidades de distintos agentes descontaminantes, pero no pueden reemplazar el estudio de la efectividad con crud obtenido directamente en la planta, ya que es sabido que la reactividad de éste puede ser bastante diferente a la del crud sintético.

En el presente trabajo se describen los resultados de un estudio del comportamiento del crud de la Central Nuclear Atucha frente al ácido tioglicólico, elegido por su reconocida eficacia para disolver óxidos de hierro.

Parte Experimental

El crud fue obtenido por filtración de líquido del moderador en el sistema de toma de muestra de la Central Nuclear Atucha. Las filtraciones se hicieron empleando membranas de policarbonato marca Nuclepore, de 0,4 μm de diámetro de poro, y 47 mm de diámetro. Se recogieron cantidades del orden de 400 a 5000 μg , cuya masa se determinó cuidadosamente según la técnica descrita en trabajos anteriores¹. El crud depositado sobre la membrana fue transferido a un vaso con 25 cm^3 de agua empleando un agitador por ultrasonido y retirando luego la membrana. La transferencia de sólido a la

Central Nuclear Atucha-C.N.E.A.

suspensión fue en todos los casos superior al 90%.

Sobre los 25 cm³ de suspensión se agregó luego 25 cm³ de ácido tioglicólico al 80% y se retiraron periódicamente muestras de 1 cm³ que se filtraron por membranas de 0,2 µm de poro.

Durante el experimento se mantuvo la temperatura de las mezclas constante en el valor elegido. Se trabajó entre 50 y 60°C.

Las muestras filtradas de 1 cm³ fueron llevadas a 25 cm³ con agua destilada, y 20 cm³ de la misma fueron medidas en un multicanal Canberra con contador Ge/Li para determinar la actividad de diversos radionucleídos.

La determinación química de hierro disuelto se realizó según la técnica standard del Laboratorio Químico de la C.N.A.

Resultados y Discusión

En la Tabla I se resumen los experimentos realizados, señalándose en la misma las condiciones de operación del reactor en el momento de tomar la muestra.

La Figura 1 muestra la variación de la actividad en ⁶⁰Co en función del tiempo en la fase líquida. Las unidades son arbitrarias, pero se determinó cuidadosamente la fracción total de actividad transferida de los sólidos suspendidos a la solución al cabo de cada ensayo, encontrándose que dicho valor no superaba el 30% , aun en los ensayos en los que se logró mayor transferencia. La Figura 1 ha normalizado los resultados expresándose la ordenada como actividad transferida por unidad de masa (1 mg) de sólido suspendido y sin corregir por la fracción retenida en la membrana de policarbonato, que se supuso constante y, como ya se dijo, no superó el 10%.

La Figura 1 muestra en general la existencia de un rápido aumento de la actividad en los primeros minutos, seguido por un crecimiento mucho más lento en todo el intervalo siguiente. La fracción transferida en los instantes iniciales varió mucho de ensayo a ensayo, inclusive para aquellos rea-

lizados a temperaturas similares. La pendiente de la zona de crecimiento más lento, en general sigue la misma tendencia que la fracción disuelta inicialmente.

Los resultados representados en la Figura 1 sugieren la existencia de dos fenómenos diferentes, correspondientes a cada una de dichas etapas. Esto indica heterogeneidades que son de suma importancia en un proceso de descontaminación. La disolución en la primera etapa es un fenómeno que ocurre rápidamente, y pone en solución entre un 10 y un 20% del ^{60}Co , mientras que la segunda etapa se comporta más como una lixiviación de cobalto a partir de partículas muy poco reactivas. La reactividad en esta segunda etapa es notablemente inferior que la observada con crud sintéticos (magnetita^{2,3}, ferrita de níquel⁴ y ferrita de cobalto⁴).

En la cinética de la descontaminación de aceros al carbón por el procedimiento CAN-DECON, se observa análogamente dos etapas claramente diferentes, si bien en este caso la fracción de actividad removida en la primera etapa rápida es una fracción muy alta de la actividad total⁵.

Esto indica que en el caso de la Central Nuclear Atucha no debe necesariamente disolverse el crud totalmente para lograr una alta eficacia en el proceso de remoción de actividad. Debe en realidad buscarse la forma de desprender las partículas que contienen la actividad de la pared, lo que puede lograrse con una disolución comparativamente pequeña. Esto alcanza para poner en circulación la actividad y poder removerla con el sistema adecuado.

El análisis de hierro disuelto arroja también resultados muy significativos. En la Figura 2 puede advertirse que existe un rápido (casi instantáneo) aumento inicial, y luego el valor prácticamente se estabiliza durante el curso del resto del experimento, indicando nuevamente un comportamiento diferente en dos etapas distintas. Es necesario realizar medidas complementarias con el objeto de definir mejor la identidad de las partículas involucradas en cada etapa, pero resulta claro que el comportamiento del crud es

notablemente más complejo que el de sus modelos sencillos.

Los resultados mostrados en las Figuras 1 y 2 señalan también que las condiciones operativas del reactor tienen una marcada influencia sobre la reactividad del crud, lo que significa que la incorporación de depósitos por desprendimientos bruscos de crud pone en circulación material de propiedades diferentes al del crud de operación normal.

Los resultados de las mediciones de ^{51}Cr muestran un comportamiento análogo al del ^{60}Co , en contra de lo que cabía esperar si existen dos fases diferentes, cada una conteniendo Cr y Co, respectivamente^{6,7}.

Finalmente, puede notarse que la disolución estudiada no pone en solución cantidades crecientes de ^{95}Zr . Esto confirma que los campos generados por productos de fisión no son reducidos en este procedimiento químico (si bien el ^{95}Zr proviene de la corrosión de las vainas de los elementos combustibles, su comportamiento químico representa bien a los productos de fisión).

TABLA I

Filtro	N° ensayo	Temp/°C	$W_o/\mu\text{g}$	Condiciones del reactor
81-32	3	50°C	450	normales
81-31	4	51,5°C	700	normales
81-35	6	60	1.115	O_2 alto
81-44	7	60	5.245	parada
81-42/43	8	80	503	normales

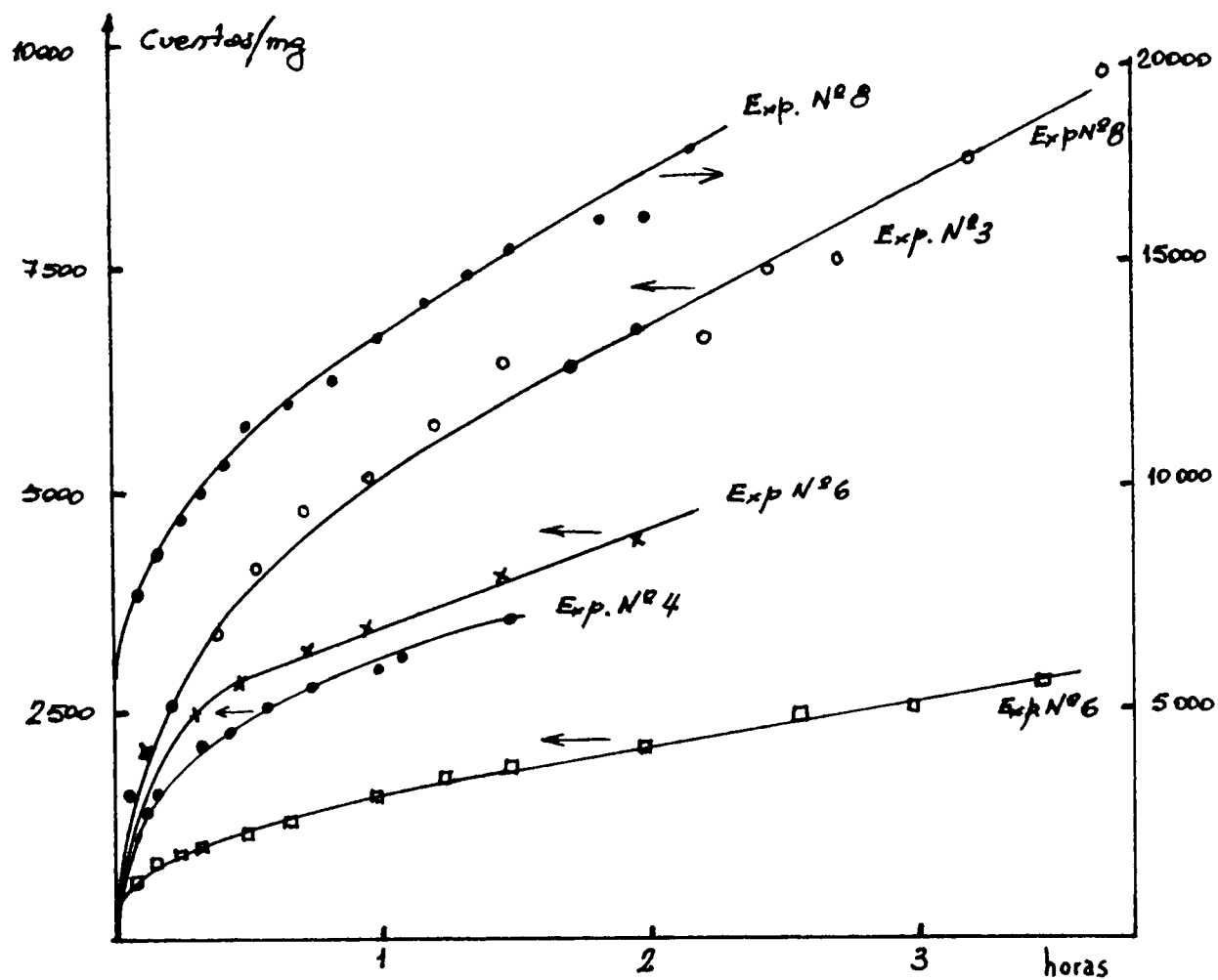


FIGURA 1

^{60}Co disuelto (expresado como cuentas por mg de crud) en función del tiempo.

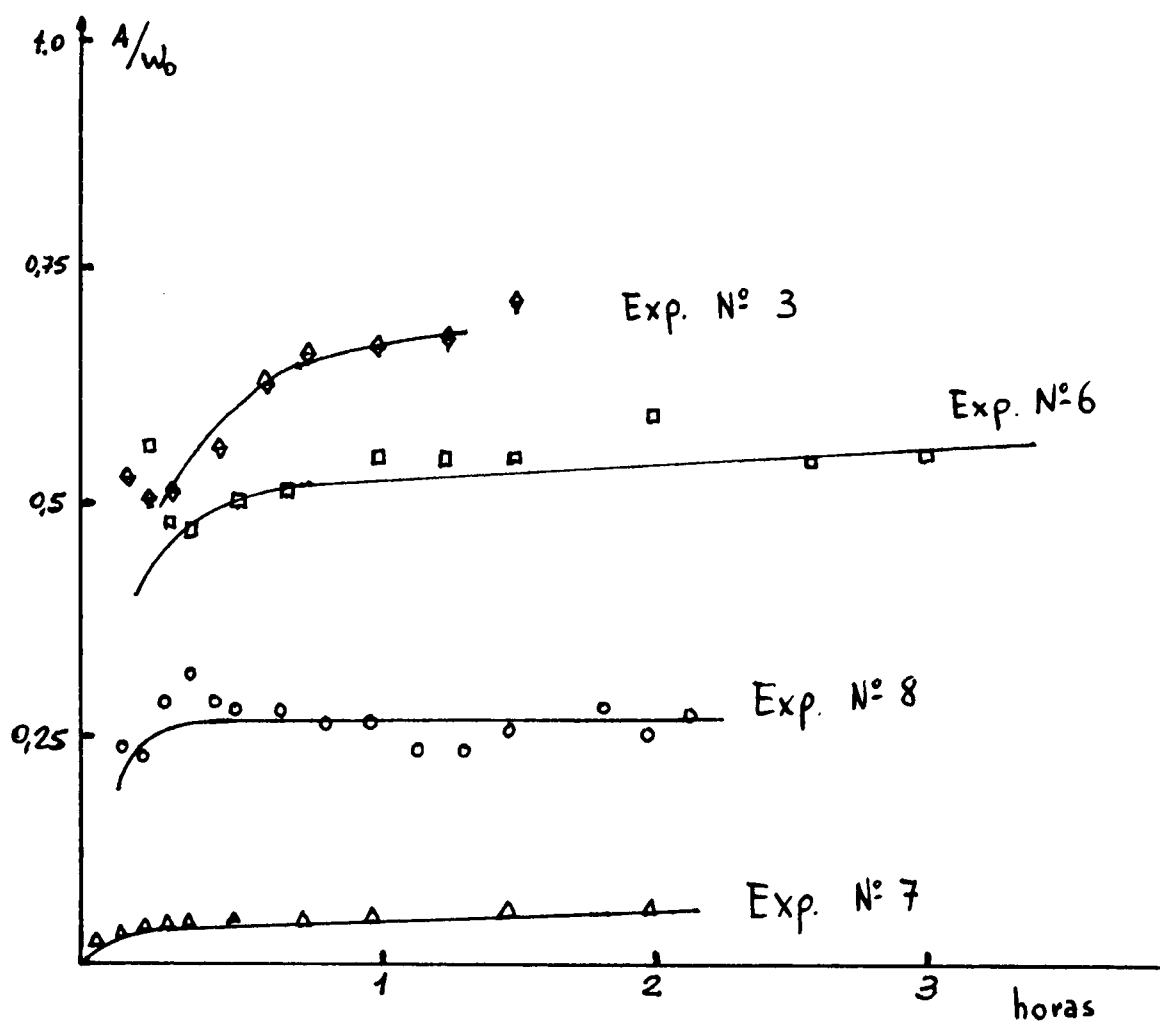


FIGURA 2

Hierro disuelto en función del tiempo. La abscisa está expresada como absorben-
cia medida en la celda (ver parte experimental) dividida por la masa total de
crud, y normalizada adecuadamente.

- 1.- L.J. Helzel García, J.C. Riesgo, J.A. Barbero, M.A. Blesa, R.J. Fernández Prini y A.J.G. Maroto, Actas de la VII Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael, Mendoza, 1978.
- 2.- H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, Actas de la VII Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael, Mendoza, 1978.
- 3.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1649 (1982).
- 4.- M.A. Blesa, E.B. Borghi, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto, P.J. Morando y A.E. Regazzoni, Actas de la X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca (1981).
- 5.- E.C. Baumgartner y D.H. Lister, Proceedings International Conference on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls, Canadá, Sept. 1982.
- 6.- M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F.M. Roumiguere y R.A. Sainz, Actas de la VI Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia, Córdoba, 1977.
- 7.- M.A. Blesa, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni, Colloids and Surfaces, 5, 197 (1982).

16. CONTROL ELECTROQUIMICO DEL PROCESO DE DESCONTAMINACION AP + CITROX

A. Iglesias y D. Gómez

Medios descontaminantes como lo que se estudia en este trabajo, pueden provocar corrosión localizada o picado en metales estructurales¹⁻³, por tal motivo los ensayos realizados están orientados a evaluar tal posibilidad, como así también la acción del inhibidor recomendado.

El material utilizado fue AISI 304 y 347, las muestras fueron pulidas (pasta de diamante), para los ensayos tendientes a reproducir los efectos sobre el metal base, mientras que para seguir el proceso de disolución del óxido, se utilizaron probetas previamente oxidadas en autoclave. Sobre estos materiales se realizaron los siguientes ensayos:

a) Medición del potencial eléctrico:

Se han registrado las variaciones de potencial eléctrico de este acero oxidado a la temperatura de $90 \pm 2^\circ\text{C}$ durante dos horas en una solución de AP y luego durante 6 horas en una solución de CITROX con el pH ajustado en 3,5. En algunos casos se ha agregado un inhibidor al CITROX. Los resultados son esquematizados en la Figura 1. El potencial toma valores relativos más positivos en solución de AP, dado por el carácter oxidante de la solución, por el contrario en citrox el potencial tiende a un comportamiento catódico y luego del ensayo, se ha observado la aparición de picaduras, mediante microscopía óptica con mayor frecuencia en el acero 304. En ocasiones el potencial fluctúa, y la adición de formiato férrico, el inhibidor utilizado, lleva el potencial a valores relativos anódicos, a la zona pasiva, por lo cual se infiere que la acción del inhibidor estará dada por la capacidad oxidante del ión férrico.

Para el acero 347 la situación es más favorable puesto que aun en citrox solo su potencial aparece en la zona pasiva.

b) Efecto de propiciar una situación agresiva:

Sobre material pulido, en solución de citrox a 90°C, se practica sobre la superficie del acero una pequeña rayadura, observando la evolución del potencial en función del tiempo.

En la Tabla 1 puede observarse para el acero 304, la facilidad para recomponer su capa pasiva en un dado medio. En citrox el corrimiento que aparece, de unos 200 mV, puede ubicarlo en la zona de picado. El agregado de inhibidor, además de situar al acero en zona pasiva, permite que la variación del potencial sea de menor alcance.

c) Voltametría:

Sobre probetas pulidas inmersas en citrox a la temperatura de 90°C, se realizaron barridos de potencial utilizando un potencióstato y generador de onda triangular, registrando las corrientes generadas. En los casos que a un dado potencial se detecta una corriente alta, se fijó el potencial en ese valor, durante un cierto tiempo para evaluar la posibilidad de picado mediante microscopía óptica. En citrox el acero 304, sometido a barrido en sentido catódico del orden de 200 mV exhibieron altas corrientes y picado, con el agregado de inhibidor un desplazamiento catódico similar generó corrientes varios ordenes menores.

En los primeros ensayos donde el electrodo de referencia, no se aisló convenientemente de la solución mediante un capilar de Luggin, la frecuencia de picado resultó elevada, en particular en el acero 347, que aparece más sensible a la presencia de cloruros en citrox.

Es conveniente hacer notar que en todos los ensayos la presencia de picado ocurre a potenciales catódicos respecto del potencial de reposo, contrariamente a lo que aparece normalmente en la literatura⁴⁻⁵ para aceros inoxidables.

En un trabajo reciente⁶ se destaca la importancia de agentes complejantes como el EDTA, en la aparición de picado sobre hierro, a potenciales

catódicos, situación similar a la encontrada con citrox.

Puede concluirse de estos ensayos, que el citrox es potencialmente un medio donde puede desarrollarse picado, especialmente para el acero 304.

La adición de inhibidor previene de tal problema en principio debido a su potencial oxidante.

La técnica de medición del potencial eléctrico, de una probeta de acero frente a un electrodo de referencia, aparece lo suficientemente sencilla y confiable como para que resulte interesante implementarla como control de la etapa citrox del proceso. A tal efecto se construyó el sensor que se esquematiza en la Figura 2, para ser utilizado en la descontaminación de las bombas QF de la C.N.A. I programada para 1982.

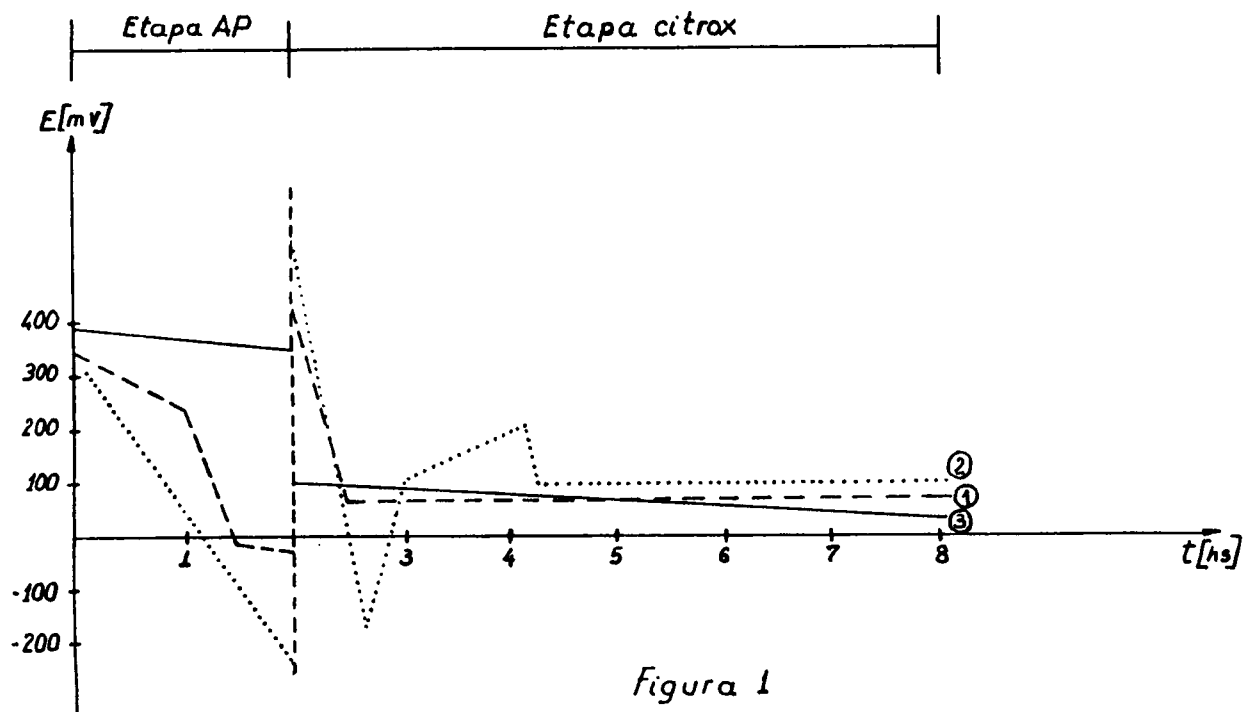


Figura 1

Acero 304 oxidado

- ① --- Citrox con inhibidor (I)
- ② Citrox con inhibidor (II)
- ③ — Citrox con inhibidor (I)

TABLA 1

Acero 304 Pulido

Medios				
	NaOH pH-10.9	AP	AP (2hs) + citrox	AP (2hs) + citrox con inhibidor
Er	-250 mV	200 a 400 mV	-215 mV	40 mV
Ei	-400 mV	-----	-430 mV	-200 mV
Ef	5' = -250 mV	-----	30' = -215 mV	30' = -20 mV

Er: Potencial de reposo

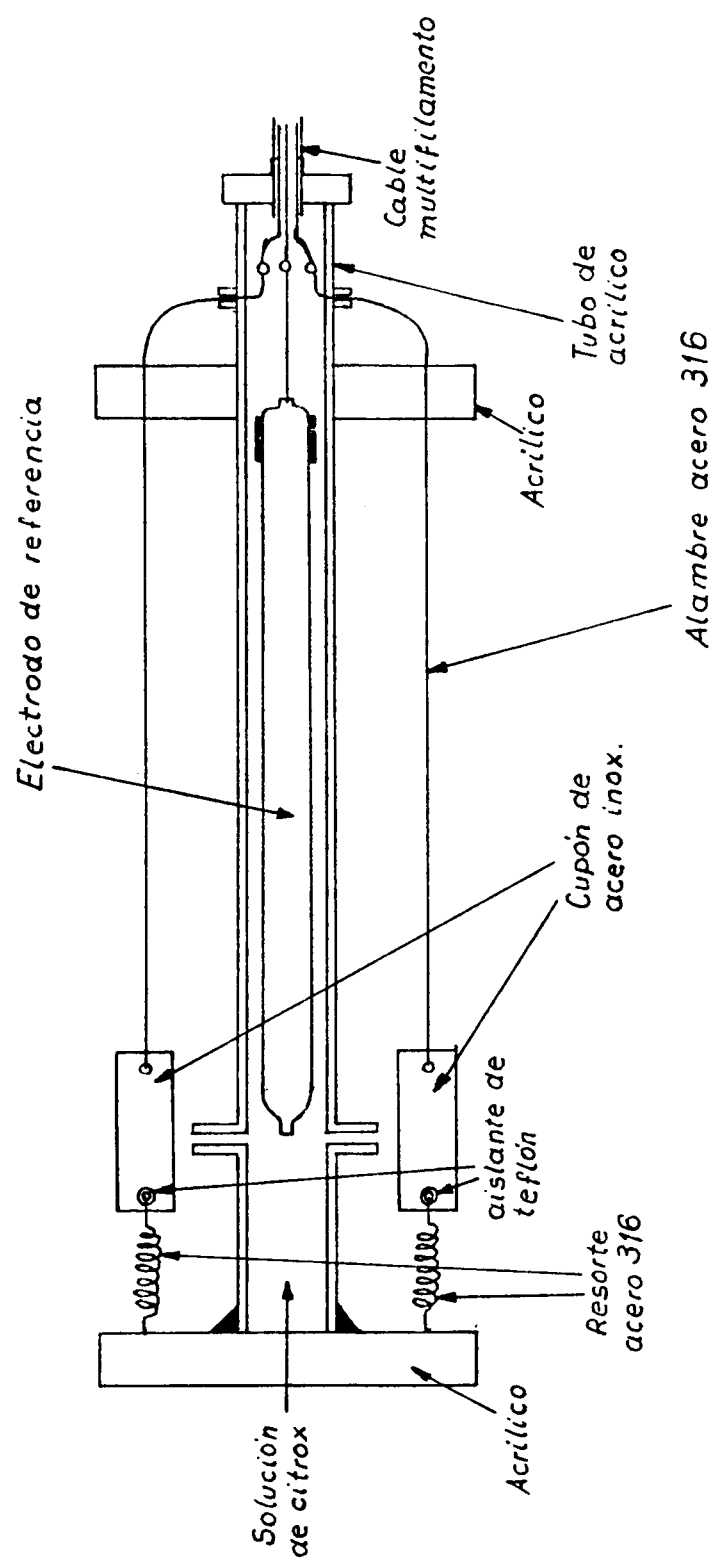
Ei: Potencial instantáneo luego de rayar la probeta

Ef: Potencial al tiempo t de rayada la probeta

Los potenciales están referidos al electrodo de calomel saturado

Figura 2

Sensor



- 1.- J. Brown, D.G. Kingerley, V. Aswort and M.J. Willett; Chemistry and Industry, 1370 sept. (1969).
- 2.- C.C. Nathan and C. della Roca; 2 Proc. 4th Europ. Symp. en corrosion inhibitors Ferrara, Italia (1975).
- 3.- D.W. Shoesmith, T.E. Rummery, Woon Lec and D.C. Owen; AECL 6927;
" Dissolution of Oxide Films on iron in Aqueous Solutions"
- 4.- H.H. Uhlig; Corrosion y Control de Corrosión Ed. Aguilar (1975).
- 5.- M.G. Fontana and N. Greene; Corrosion Engineering. McGraw-Mill (1978).
- 6.- K. Ogura and T. Ohama; Corrosion, 38, 403 (1982).

17. CONTROL DE LA CONCENTRACION DE ACIDO OXALICO EN PROCEDIMIENTOS DE DESCONTAMINACION QUIMICA DE SUPERFICIES RADIATIVAS

G.B. Reartes, S. J. Liberman y M. A. Blesa

Durante la operación de las centrales nucleares eléctricas refrigeradas por agua, los componentes del circuito primario de transporte de calor se van contaminando por formación en sus superficies de capas de óxidos que contienen ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe y otros radionucleídos. Estos óxidos deben ser eliminados para minimizar la exposición del personal que debe realizar tareas en diferentes zonas del reactor.

En el presente trabajo nos referimos a un aspecto del desarrollo del control analítico de un método tradicional¹, muy eficaz, para la descontaminación química enérgica de superficies radiactivas, que se emplea para grandes componentes y permitir así su desarme e inspección.

El método, de agresividad apreciable, es útil para la descontaminación de acero inoxidable y se basa en un tratamiento químico en dos etapas: la primera es oxidante y consiste en la adición de soluciones fuertemente alcalinas de manganato (VII) de potasio, destinado a destruir la capa pasivante de Cr (III). La segunda etapa consiste en la disolución de los óxidos de hierro por ataque con soluciones de ácidos orgánicos complejantes. La solución por nosotros empleada contiene ácido cítrico, oxálico, fórmico y etilendiamino-tetraacético.

Estos componentes se encuentran sometidos a procesos de degradación térmica, química y radiolítica, siendo el ácido oxálico el componente más sensible a estos procesos de degradación.

La descomposición térmica del ácido oxálico produce CO_2 y CO^2 . Esta descomposición es extremadamente rápida a las temperaturas del núcleo del reactor y es una de las razones que impiden el uso de este reactivo como agente descontaminante de sistemas a temperaturas elevadas.

La degradación química también produce CO_2 , por oxidación del ácido oxálico ya sea por reducción de Fe (III) a Fe (II) o por la reducción del oxígeno molecular disuelto en la solución, reacción que es catalizada por los iones metálicos presentes.

Con respecto a la descomposición radiolítica del ácido oxálico, el producto principal también es CO_2 . La reacción es una consecuencia del ataque de los radicales H , OH , e_{aq}^- con el oxálico. Dependiendo del pH, la radiólisis también puede conducir a la formación en menores cantidades de ácido fórmico, glioxílico, formaldehído, glioxal y ácido dihidroxitartárico³

Dado que el ácido oxálico es el componente que más se degrada en la mezcla, es necesario realizar un estricto control de su concentración a lo largo del tratamiento descontaminante, para evitar que éste pierda efectividad.

En este trabajo se describen procedimientos de valoración de ácido oxálico para control de procesos en desarrollo y en planta. En este último caso se estudió la especificidad del método en presencia de los otros reactivos químicos presentes en la formulación así como de los productos obtenidos por radiólisis de la mezcla.

Experimental

Se determinó ácido oxálico por cromatografía gas líquido de su éster dimetílico. Para ello se metiló el ácido oxálico con diazometano, se disolvió en piridina y se inyectó en un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5830.* La Figura 1 muestra un cromatograma típico.

La determinación espectrofotométrica de ácido oxálico en el rango $1,4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-4} \text{M}$ se realizó midiendo la absorbancia a 246 nm del complejo que forma con el reactivo cobre-bencidina⁴ con un espectrofotómetro Zeiss DM4.

* Este procedimiento fue realizado por personal del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencia Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

El reactivo empleado consiste en una solución de acetato cúprico $3,75 \times 10^{-4} \text{M}$, clorhidrato de bencidina $1,25 \times 10^{-4} \text{M}$ y ácido acético $5 \times 10^{-3} \text{M}$. La formación del complejo es instantánea y su absorbancia permanece constante durante 24 horas en el rango de pH utilizado (entre 3 y 4).

Se llevó a cabo el mismo procedimiento con soluciones de citrato ácido diamónico, formiato férrico y la sal disódica del EDTA, así como para las mismas soluciones irradiadas, en el rango de concentraciones en que se mantiene igual relación con el oxálico que en la mezcla descontaminante.

Se determinaron rendimientos cuánticos G (número de moléculas descompuestas por cada 100 eV absorbidos) para soluciones de ácido oxálico y citrato ácido diamónico irradiando ampollas de vidrio selladas, con una fuente de ^{60}Co en una celda de rayos gamma o, para dosis elevadas, en la planta de irradiación de C.N.E.A.

Resultados y discusión:

a) Cromatografía gas-líquido

La formación de alquil ésteres es un método que se emplea con frecuencia para separar ácidos carboxílicos por cromatografía gaseosa. En la Figura 1 se observa el cromatograma del éster dimetílico del ácido oxálico. Este método es muy sensible y permite detectar concentraciones del orden de $1 \mu\text{g/l}$. También es sumamente específico y permitiría determinar ácido oxálico en sus mezclas.

A pesar de estas ventajas, que lo hacen altamente recomendable para el estudio de procesos en desarrollo en escala de laboratorio, su implementación como control en procesos de descontaminación química en plantas nucleares no resulta muy conveniente porque además de requerir el uso continuo de un cromatógrafo que debe ser distraído de su uso habitual, implica una manipulación considerable de las muestras (deben ser secadas, esterificadas y disueltas previa a su inyección en el cromatógrafo) con la demora y consiguiente exposición del personal.

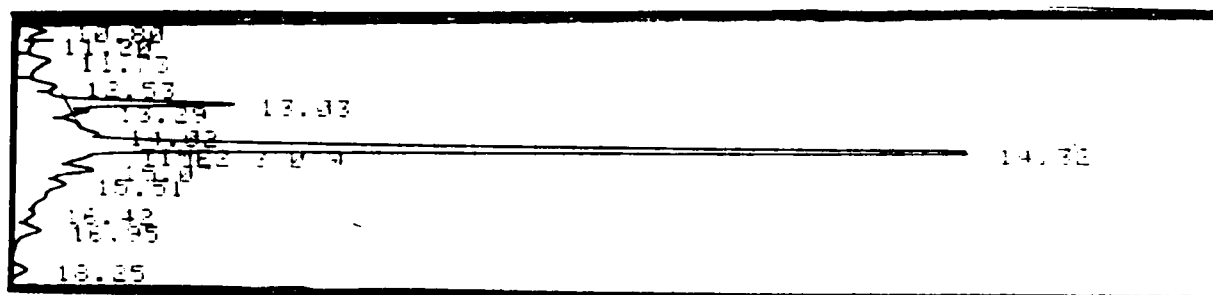


Figura 1.- Cromatograma del ester dimetílico del ácido oxálico disuelto en piridina.

b) Espectrofotometría

Se analizará en primer término la aplicación del método espectrofotométrico para la determinación de ácido oxálico en mezclas sin degradar radiolíticamente y luego en mezclas radiolizadas.

La Figura 2 muestra la absorbancia A a 246 nm del complejo formado con el reactivo Cu-bencidina en función de las concentraciones de ácido oxálico y de citrato ácido diamónico. Para el rango de concentraciones de interés, los demás componentes de la mezcla (EDTA y formiato férrico) tanto irradiados como sin irradiar, no contribuyen a la absorbancia. Se puede observar la validez de la ley Lambert-Beer en el rango $1,0 \times 10^{-5}$ a $3,5 \times 10^{-4} M$ de ácido oxálico y $1,0 \times 10^{-5}$ a $2,5 \times 10^{-4} M$ de citrato, con coeficientes de extinción ϵ de $2553 M^{-1} cm^{-1}$ y $1316 M^{-1}$ respectivamente.

La Figura 3 indica la absorbancia a 246 nm con el reactivo Cu-bencidina en función de la concentración de ácido oxálico, para dos concentraciones de la mezcla descontaminante, en comparación con la del oxálico puro de la Figura 2. La ordenada al origen queda determinada por la concentración de citrato en la mezcla, que es el único componente que

interfiere con el ácido oxálico.

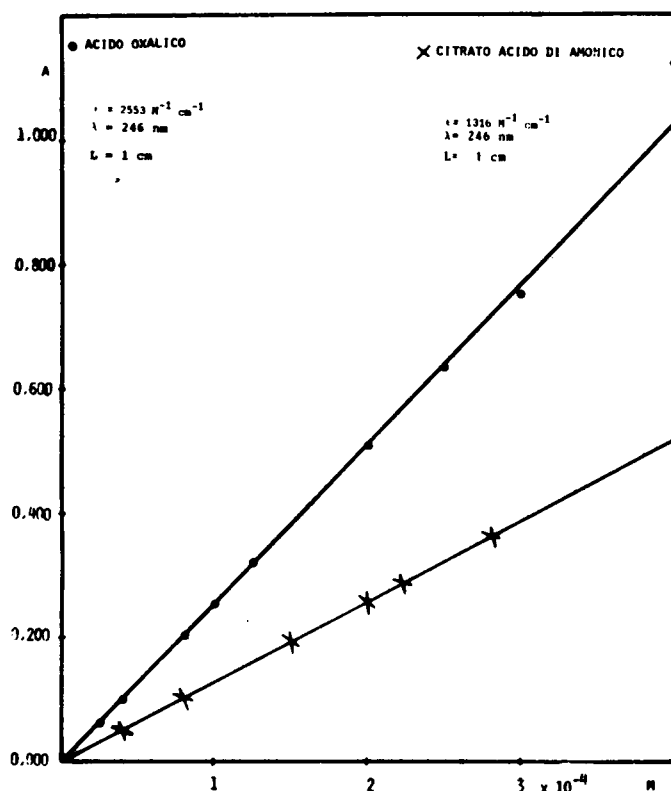


Figura 2.- Absorbancia de los complejos Cu-bencidina con ácido oxálico y citrato ácido diamónico.

La Figura 4 muestra el número de moléculas de ácido oxálico y de citrato descompuestas por efecto de la radiólisis en función de las dosis recibidas, para soluciones cuyas concentraciones se indican en el gráfico. Las rectas obtenidas corresponden a valores constantes del rendimiento cuántico con una descomposición radiolítica mucho mayor para el oxálico que para el citrato.

Los rendimientos cuánticos $G_{ox} = 4,83$ y $G_{ci} = 0,90$ coinciden con los dados en la bibliografía ^{5,6} en condiciones similares y muestran que los productos de radiólisis no interfieren con el método.

Para evaluar el error que introduce el cambio en la concentración de citrato, consideraremos dos situaciones límites: cuando sólo hay

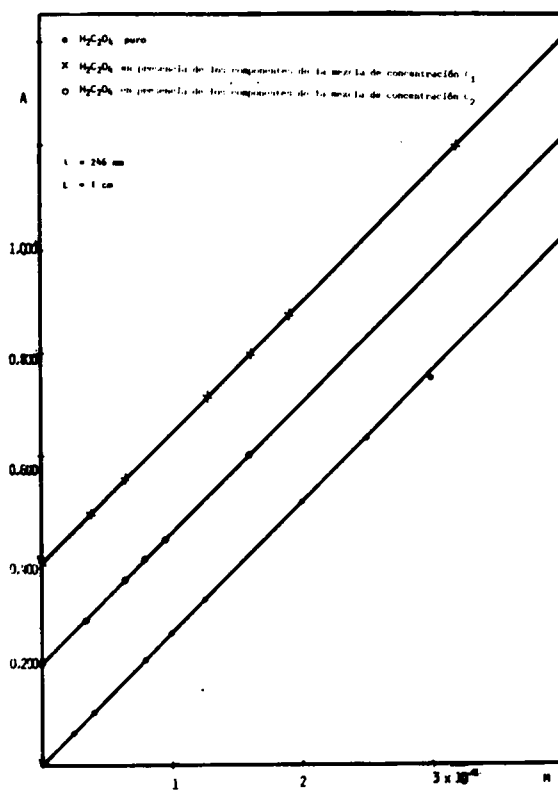


Figura 3.- Absorbancia del complejo Cu-bencidina en presencia de los componentes de la mezcla.

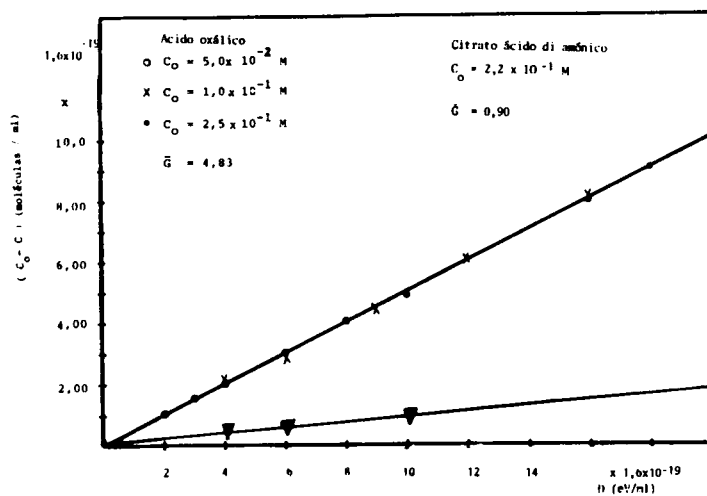


Figura 4.- Radiolisis de soluciones de ácido oxálico y citrato diamónico.

degradación radiolítica o bien cuando predomina la descomposición térmica y química.

En el primer caso, utilizando los coeficientes de extinción de ambos complejos y los rendimientos cuánticos correspondientes, calibraciones como las de la Figura 3 darían oxálico 11% en exceso. En el segundo caso, el citrato prácticamente no se degrada y el método daría exactamente la concentración de oxálico.

Podemos concluir, que para un proceso de descontaminación como el descrito, donde la degradación térmico-química del oxálico es muy superior a la radiolítica, una estimación adecuada de la exactitud del método estaría dentro del 1 - 2%, suficiente para un proceso de control de planta de este tipo.

La utilización de un método como el propuesto es de gran utilidad para calcular la pérdida de habilidad complejante y reductora de la mezcla y poder realizar el agregado correspondiente de ácido oxálico para mantener la efectividad de la descontaminación.

Este procedimiento ha sido recomendado para ser utilizado en los procesos de descontaminación a ser realizados en la C.N.A. por su precisión, rapidez, baja exposición del personal en operación manual y por la posibilidad de ser automatizado y controlado a distancia en el caso de muestras muy activas

- 1.- Ayres, J.A (Ed). Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment. The Ronald Co. New York (1970).
- 2.- Patnaik, S.K. y Maharana, P.K. Radiochem. Radioanal. Letters. 46 (5), 271-284 (1981).
- 3.- I.G. Draganić, y Gal, O. Radiat. Res. Rev. 3, 167 (1971).
- 4.- Draganić, Z.D. Anal. Chim. Acta, 28, 394 (1971).
- 5.- Marković, Z.D. Nucleonics, 21 (2), 33 (1963).
- 6.- Marković, V Sehested, K y Bjerglakke, E. Int. J. Radiat. Phys. Chem. 5, 15 (1973).

18. PROCEDIMIENTO PARA DESCONTAMINACION DE SUPERFICIES METALICAS QUE HAN ESTADO EN CONTACTO CON AGUA CONTAMINADA RADIATIVAMENTE A ALTA TEMPERATURA Y PRESION. PATENTE DE INVENCION ARGENTINA N° 290.066.

M.A. Blesa y A.J.G. Maroto

Esta invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de productos de corrosión radiactivos de la superficie de aceros que han sido contaminados por exposición a aguas radiactivas a alta temperatura y presión.

En la operación de Centrales Nucleares del tipo de agua presurizada o a ebullición y en otras instalaciones nucleares, los metales desarrollan capas de óxido de diverso grado de adherencia, que intercambian material con radioisótopos provenientes del núcleo del reactor, volviéndose radiactivas ellas mismas. Esto genera niveles de radiación que obligan a recurrir a procedimientos de descontaminación de alta eficacia, que extraigan el 90% o más de la radiactividad y que no sean excesivamente agresivos para los metales que se ponen en contacto con los agentes químicos empleados. La presente invención proporciona un novedoso y mejorado procedimiento para la eliminación de cobalto sesenta, cobalto cincuenta y ocho y hierro cincuenta y siete, entre otros isótopos radiactivos, que es especialmente adecuado para la descontaminación de componentes individuales y sistemas completos de Centrales Nucleares del tipo mencionado.

19. ENSAYOS DE CALIFICACION PARA EL PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION DE LAS BOMBAS QF DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA I.

M. Villegas, M. Mijalchik, A.M. Olmedo, A.J.G. Maroto, M.A. Blesa y E.C. Baumgartner.

Durante la revisión programada de 1982 de la Central Nuclear Atucha se preveía el desarme para la inspección de la bomba QF02D01 de impulsión del refrigerante. Para esos fines debe descontaminarse químicamente la bomba y sus componentes aislados, ya que de otra manera los altos campos de radiación vuelven prohibitivamente complicado el desarme.

El Departamento Química de Reactores asumió la responsabilidad global de la realización de dicha tarea de descontaminación y para ello realizó un amplio programa de estudios destinados a proveer los ensayos de calificación del procedimiento a emplear. Estos ensayos debían demostrar la efectividad y la seguridad del procedimiento, es decir debían medir la cantidad de óxidos removidos y la magnitud y tipo del ataque al material base.

Uno de los aspectos estudiados fue: respuesta de las capas de óxido crecidas y depositadas en diversos materiales a ciclos consecutivos de oxidación y descontaminación.

Para ésto, se seleccionaron materiales de diversos componentes de la bomba y se encararon las siguientes líneas de trabajo:

- a) respuesta del material as received o pulido mecánicamente a la aplicación de 10 ciclos consecutivos de descontaminación.
- b) modificaciones de las capas de óxido sometidas a 5 ciclos consecutivos de oxidación-descontaminación (5 x 5).
- c) características de las capas de óxido en ciclos oxidación-5 descontaminaciones (1 x 5).

Los ciclos de oxidación de los materiales se realizaron en el

rango de 200-300°C, identificando en cada temperatura de trabajo la estructura, morfología y composición de la capa de óxido correspondiente.

Las pruebas de descontaminación se llevaron a cabo en diversas condiciones operativas y permitieron definir las condiciones óptimas para concretar la descontaminación con máxima eficiencia y mínimo daño a los materiales.

20. ESTUDIOS DE SUPERFICIES DE ACEROS SOMETIDOS A DISTINTAS CONDICIONES REDOX EN AGUA A ALTA PRESION Y TEMPERATURA.

M.A. Blesa, R. Crovetto, A.M. Olmedo, M.C. Geldstein*,
R. Bordoni* y M. Villegas#.

La aplicabilidad de cualquier método de descontaminación, en particular para el método de ciclaje fisicoquímico, depende de las propiedades de adherencia de los óxidos crecidos y depositados sobre los metales estructurales. Dada la diversidad de información existente, que en general no era de utilidad directa en el caso de CNA I, se decidió caracterizar los óxidos crecidos sobre aleaciones iguales o similares a las empleadas en dicha Central, ya que pueden influir en la respuesta de las superficies a las diferentes técnicas de descontaminación y deben instrumentarse procedimientos específicos que sean efectivos para los distintos productos de corrosión.

Experimental

Los ensayos se realizaron en agua bidestilada a 493 K (220°C) y en vapor de agua a 673 K (400°C) utilizando AISI 347 y 321 proporcionados por la Central, AISI 304 y 316 de origen comercial y en condiciones de sobrepresión de oxígeno, sobrepresión de hidrógeno o ciclos alternando ambas.

En las experiencias a 493 K (220°C) el pH_{25} se ajustó a 10.5 con NaOH para reproducir el medio alcalino en que opera el reactor. Las autoclaves empleadas han sido descriptas previamente; (AATN, Bariloche, 1980).

En las pruebas de fase vapor se utilizó un autoclave marca "Autoclave Engineers", de acero AISI 316, de aproximadamente 3.5 l, con capacidad para 40 probetas. La concentración máxima de O_2 en condiciones de trabajo se estima, según norma ASTM g-2 1974, part. 10, pag. 498, método B, en 30 ppm.

Los cupones empleados fueron pulidos con papeles esmeril hasta N° 600 y pasta de diamante de 3 μm .

* Departamento Combustibles Nucleares - CNEA.

Departamento Prospectiva y Estudios Especiales - CNEA.

La caracterización de los óxidos formados se hizo mediante metalografía, difracción de Rayos X, difracción de electrones, ESCA y microscopía electrónica de barrido.

Resultados

Análisis Morfológico

Ensayo N° 1: Condiciones oxidantes:

La solución de NaOH en la cual los cupones fueron tratados hidrotérmicamente tenían color amarillo pálido y el pH sufrió una caída hasta aproximadamente 7. Esto se explica generalmente como resultado de la reacción entre el O_2 y el Cr_2O_3 , en el producto de corrosión de acero inoxidable¹. El espesor del óxido fue estimado por técnicas metalográficas en alrededor de 3 μm .

El análisis por SEM no reveló diferencias morfológicas en los especímenes utilizados. La capa de óxido consistía de plateletas, en un enrejado compacto (Fig. 1), que son estructuras hematíticas típicas como ha sido discutido en la literatura².

Ensayo N°2: Condiciones reductoras

Todas las muestras estaban cubiertas por un film marrón azulado muy adherente. El análisis por SEM reveló en todos los materiales una morfología similar donde es evidente la naturaleza de doble capa del depósito³.

La capa interna consistía en microcristalitos que formaban una base regular y en la capa externa coexistían plateletas y cristales octaédricos de gran tamaño regularmente distribuidos (Fig.2). El espesor de la capa fue estimado por análisis XPS en 1500 Å.

Ensayo N°3: Primer ciclo: Condiciones oxidantes a reductoras

Los cupones presentaban una capa de óxido adherente gris azulado

cuyo espesor es mayor de 3 μm . Esto se observa en una fisura producida en el film (Fig. 3).

El análisis por SEM (Fig. 4) muestra una transformación morfológica cuando se compara con la Fig. 1.

Ensayo N°4: Segundo ciclo: Condiciones reductoras a oxidantes

El examen por SEM indica nuevamente que la transformación de fase fue parcial (Fig. 5).

Ensayo N°5: Vapor de agua a 673 K (400°C)

La superficie de las probetas tratadas en fase vapor conservaba el espejado original. La delgada capa de óxido presentaba colores de interferencia que pueden atribuirse a películas de óxido con espesor comprendido entre 100 y 1000 Å (Fig. 6).

Análisis XPS o ESCA

Los resultados para el ensayo N°2 indican que, al alcanzar una profundidad de 600 Å, los picos del hierro muestran componentes en el rango de baja energía, lo cual corresponde al pico característico del estado metálico de este elemento. Esto también acontece para el cromo alrededor de los 1200 Å. El pico de níquel oxidado ya no aparece desde los 200 Å en adelante sino que se encuentra siempre como metal. Estos hechos indican que en ciertas zonas de la superficie se ha alcanzado el metal base. Los picos de los valores señalados aparecen en el gráfico (Fig. 7). Particularmente útiles resultan los picos centrados alrededor de 700 eV, espaciados entre sí en 3,0 eV, que muestran claramente la presencia de hierro metálico y permiten asignar el otro pico a magnetita⁴.

Análisis por difracción de electrones (reflexión) y difracción de Rayos X

Los diagramas de difracción de los films de óxidos se realizaron

"in situ". Debido al poco espesor de la capa de óxido, no fue posible obtener diagramas de difracción de Rayos X salvo en los ensayos 1 y 3.

El análisis de los datos permite identificar el óxido predominante en el ensayo 1 como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en el ensayo 2 como magnetita (Fe_3O_4) y en los 3 y 4 hematita más magnetita lo cual concuerda con las condiciones redox de los ensayos. El diagrama obtenido para el ensayo 5 identifica el óxido como magnetita, coincidiendo con la literatura existente⁵.

Conclusiones

- 1.- De los ensayos realizados queda en claro la marcada influencia de la presencia de oxígeno y de la sobrepresión de hidrógeno en la composición y morfología de los óxidos originados sobre los materiales estructurales.
- 2.- En los films que se originan en estado "oxidante" del medio predomina la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); en los crecidos en estado "reductor" la magnetita (Fe_3O_4) y en los ciclos ensayados se encuentran ambas especies.
- 3.- Dada la complejidad de los fenómenos, los resultados descriptos son sólo válidos para el material en cuestión. Este es el motivo que obligó a la obtención de la presente información con los aceros empleados en la Central Nuclear en Atucha.



FIGURA 1



FIGURA 2



FIGURA 3

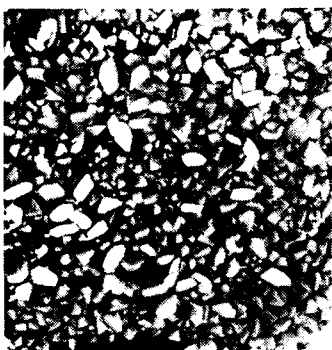


FIGURA 4



FIGURA 5

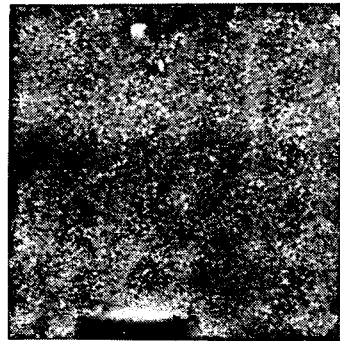


FIGURA 6

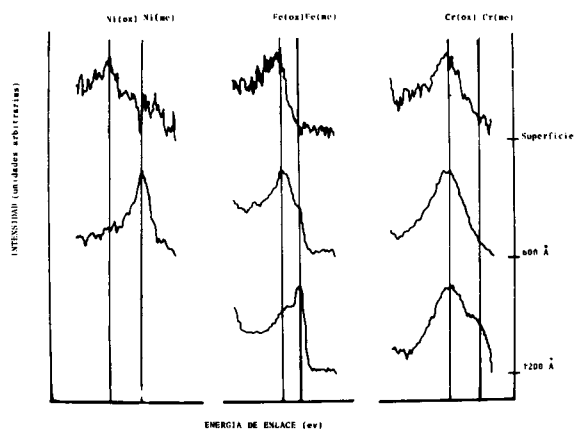


FIGURA 7

- 1.- W.E. Berry; "High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions" , NACE, Houston, Texas, (1976), pág. 48.
- 2.- R.L. Tollman, E.A. Gulbransen, J. Electrochem Soc. 117 (1970) 250.
- 3.- E.C. Potter, G.M.W. Mann; Proc. 1 st. Cong. on Metallic Corrosion, London p. 417 (1961).

- 4.- P.K. Chauhan, S.K. Aharma y H.S. Gadiyar, Corrosion Sc. 21, 505 (1981).
- 5.- P.H. Effertz, Proc. of the 5th Int.Cong. on Metallic Corrosion, Tokio, Japón, 1972 p. 920 publ. NACE (1974).

21. MODELO DE GENERACION Y TRANSPORTE DE ACTIVIDAD EN CENTRALES NUCLEARES TIPO ATUCHA

M.A. Blesa, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y G.A. Urrutia.

Introducción

El control y eventual disminución de los campos de radiación permanentes en Centrales Nucleares es de gran importancia para una operación eficiente y ventajosa de la instalación. Estos campos permanentes se generan por activación de productos de corrosión incorporados a los circuitos de intercambio de calor por depósito de los mismos. En el presente trabajo se analizan los posibles mecanismos de activación en reactores de agua pesada, con particular referencia a la CNA I. El proceso de activación tiene lugar en el núcleo del reactor, siendo luego distribuidos los productos de corrosión activados en todo el sistema primario. Un primer aspecto que debe analizarse es el orden en que tienen lugar los procesos de activación y de liberación al medio de los productos de corrosión. Cabe tanto la posibilidad de que los radionucleidos se generen por activación de depósitos de productos de corrosión en las vainas de los elementos combustibles o que los productos de corrosión se generen ya activados en los materiales estructurales dentro del núcleo.

Mecanismo de activación en vaina

Partículas de productos de corrosión, generados en distintas zonas del circuito primario, son arrastrados por el fluido y parcialmente se depositan en las vainas de los elementos combustibles. La variación de masa de partículas depositadas en cada uno de los 253 elementos combustibles, m_{pn} , estará dada por la diferencia entre la velocidad de depósito, v_d , y la de liberación, v_r .

$$(dm_{pn}/dt) = v_d - v_r \quad (1)$$

$$v_d = k_d \times c_p \quad (2)$$

$$\text{donde } k_d = \frac{M\alpha}{253 \tau_d}$$

$$v_r = k_r m_{pn} \quad (3)$$

En las ecuaciones (1) a (3), c_p = concentración partículas en el refrigerante, M = masa total de refrigerante, τ_d tiempo característico de re-depósito y α = fracción de partículas depositadas en el núcleo.

La masa promedio sobre un elemento combustible es:

$$m_{pn} = \frac{v_d}{k_r} (1 - \exp(-k_r t)) \quad (4a)$$

$$\frac{\int_0^{t_{\max}} m_{pn} dt}{\int_0^{t_{\max}} dt} = \bar{m}_{pn} = \frac{v_d}{k_r} \left\{ 1 - \frac{1 - \exp(-k_r t_{\max})}{k_r t_{\max}} \right\} \quad (4b)$$

donde $t_{\max}$ es el tiempo de permanencia de los elementos combustibles (200 días para C.N.A.). Es posible ahora calcular la actividad promedio, $\bar{A}$, por elemento combustible. En este cálculo se tiene en cuenta los tiempos de vida media de los radionucleídos formados por activación.

$$\bar{A} = A_e^\infty \frac{v_d}{k_r} \left(1 - \frac{1 - \exp(-k_r t_{\max})}{k_r t_{\max}} \right) + \frac{1}{1 + \frac{\lambda}{k_r}} \quad (5)$$

$$\left(1 - \frac{1 - \exp(-k_r + \lambda) t_{\max}}{(\lambda + k_r) t_{\max}} \right) (A_e^\circ - A_e^\infty) \frac{v_r}{k_r}$$

donde A_e° = actividad estacionaria de los productos de corrosión suspendidos en el refrigerante, A_e^∞ = actividad de los depósitos de productos de corrosión en las vainas si permanecieran $t = \infty$.

La Figura 1 ilustra la variación del cociente de la actividad liberada desde el núcleo respecto a la actividad depositada por los productos de corrosión sobre los elementos combustibles del núcleo, en función de k_r para distintos valores de A_e^∞ / A_e° .

Mecanismo de activación en materiales estructurales

a) Activación directa de estelita.

La estelita es una aleación con contenido de Co entre 50-60%, la que se utiliza en zonas sometidas a fuerte desgaste mecánico y donde la estructura está solicitada por diferentes coeficientes de dilatación térmica de materiales disímiles. En particular, en la CNA se encuentra estelita en el extremo superior de los canales de refrigeración, donde éstos atraviesan la tapa del moderador. El valor medio del flujo neutrónico térmico sobre las partes estelitadas es de 6.10^{12} neutrones. $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este valor ha sido calculado a partir de los flujos en las superficies inferior y superior de la zona estelitada¹ y suponiendo un decaimiento exponencial entre ambas.

La actividad específica de la estelita por activación del ^{59}Co está dada por

$$A_{st}^e = \frac{\phi \sigma N_A F}{PA} (1 - \exp(-\lambda t)) = A_{st}^{e,\infty} (1 - \exp(-\lambda t)) \quad (6)$$

donde A_{st}^e = actividad específica de la estelita a tiempo t , ϕ = flujo neutrónico medio, σ = sección eficaz, N_A = número de Avogadro, F = fracción mísica de Co en la estelita, PA = peso atómico Co y λ constante de desintegración del ^{60}Co .

La incorporación de esta actividad de ^{60}Co al circuito primario fuera del núcleo dependerá de la velocidad de liberación de la estelita

($k_{r,st}$), del área superficial de la zona estelitada, S_{st} y del flujo neutrónico en su superficie. Estas condiciones conducen a una sencilla ecuación diferencial cuya integración da para el crecimiento de la actividad de ^{60}Co fuera del núcleo, A_{oc} , la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} A_{oc} &= k_{r,st} S_{st} \lambda^{-1} A_{st}^{e\infty} \{1 - (1 + \lambda t) \exp(-\lambda t)\} = \\ &= A_{oc}^{\infty} \{1 - (1 + \lambda t) \exp(-\lambda t)\} \end{aligned} \quad (7)$$

b) Activación directa del material que compone el recipiente del moderador.

Resulta análogo al caso anterior con los valores que corresponden en esta situación al flujo neutrónico, la composición química del material y su superficie. Los cálculos indican que la contribución del recipiente del moderador es mucho menor que la de la estelita en cuanto a ^{60}Co se refiere, pero puede ser una contribución importante en cuanto a la producción de ^{59}Fe .

Comparación de las contribuciones de ambos mecanismos a los campos de radiación permanentes

Primero es necesario estimar la actividad anual incorporada fuera del núcleo (out-of-core) desde el núcleo por activación en vaina; llamando J_A a esta magnitud:

$$J_A = 253(k_r \bar{A} - v_d A_e^o) \quad (8)$$

La que puede transformarse en

$$J_A = 253 \left(\frac{k_r \bar{A}}{v_d A_e^o} - 1 \right) v_d A_e^o \quad (9)$$

La expresión (9) puede calcularse fácilmente mediante el gráfico de la Figura 1. El valor de la ordenada para un dado k_r se obtiene una vez elegida la curva que corresponde al valor experimental de A_e^o y el de A_e^{∞} dado por

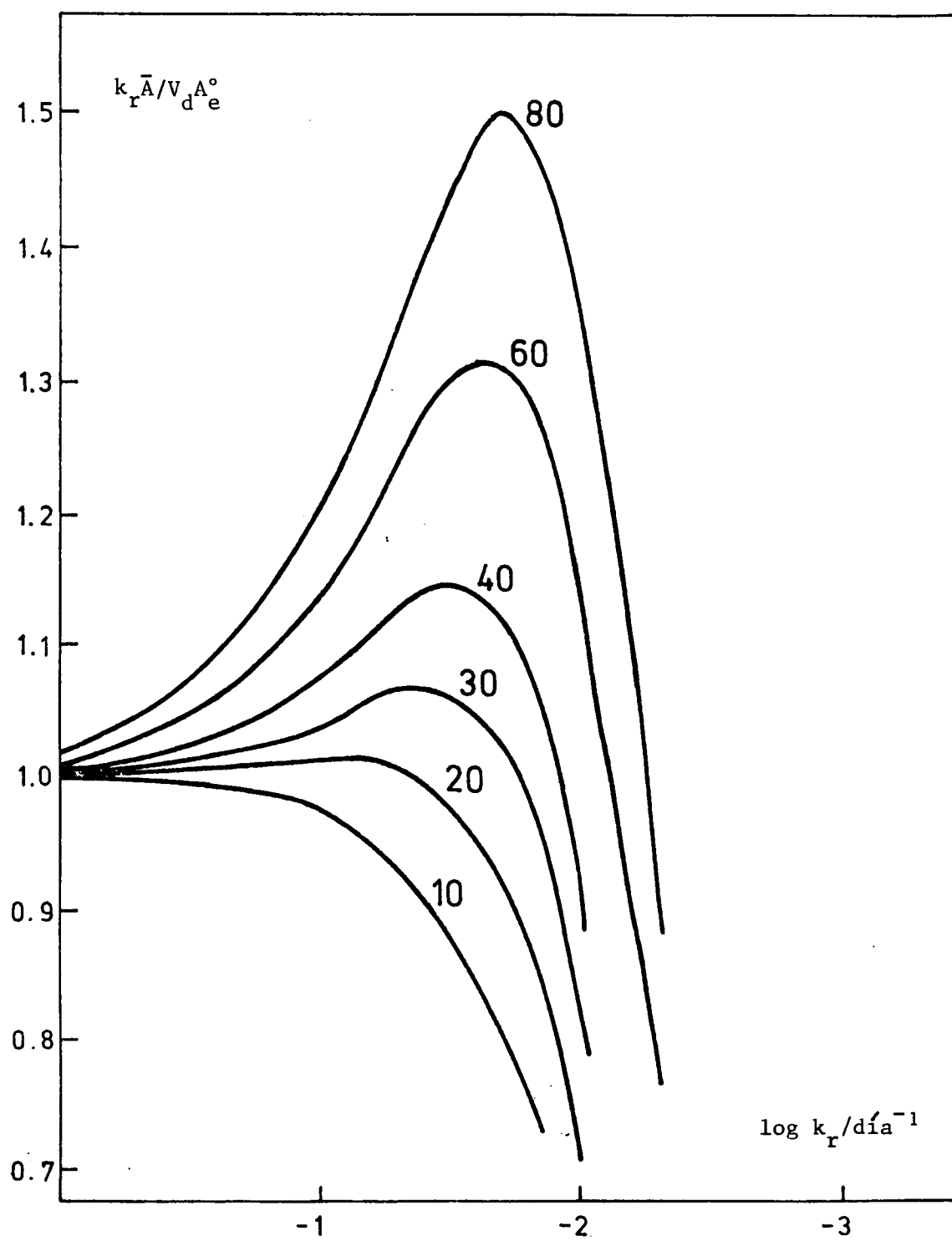


FIGURA 1

$$A_e^\infty = \sigma \phi N_A F' / PA \quad (10)$$

donde F' es la fracción másica de Co en los productos de corrosión depositados.

Usando el contenido de cobalto del crud (ver más abajo) y de los materiales estructurales, se llega a la conclusión que el 75% del ^{60}Co generado en la C.N.A. I por esta vía proviene de cobalto incorporado al crud desde la estelita.

El otro mecanismo de activación que contribuye a la generación de campos de radiación permanentes fuera del núcleo es el debido a la liberación por corrosión, erosión, etc. de estelita activada in situ. La velocidad de liberación de estelita activada, $v_{r, st}$, puede evaluarse de la siguiente forma: La fracción F' está vinculada con F y con la composición de estelita por la expresión

$$F' (v_r + v_{r, st}) = F v_r + F_{Co, st} v_{r, st} \quad (11)$$

Mientras que el valor de J_A para el mecanismo de activación en vaina corresponde a una cota máxima, el correspondiente al mecanismo de liberación de estelita ya activada no lo es. Ambos valores dependen del valor que se tome para F' , pero su importancia relativa no depende de este número.

Usando valores razonables para los parámetros de (11) se deduce que por lo menos el 75% del ^{60}Co de la C.N.A. I no ha sido generado sobre los elementos combustibles, sino in situ, en las piezas con estelita y que la contribución total de la estelita es 15 veces mayor que la de los demás materiales estructurales.

1.- A.Volkis, Comunicación Personal.

22. RESEÑA SOBRE EL COMPORTAMIENTO A LA CORROSION DE LAS ALEACIONES 600, 690 y 800 COMO MATERIAL DE TUBOS DE GENERADORES DE VAPOR EN PWRs.

A.M. Olmedo

Entre las propiedades importantes a tener en cuenta en la selección del material de tubos de generadores de vapor de PWR-además de las propiedades mecánicas y térmicas-está la resistencia a la corrosión en sus diversas formas. Durante los últimos diez años han aparecido gran cantidad de trabajos de desarrollo e investigación en materiales empleados para tubos de generadores de vapor en PWR. Estos se relacionan principalmente con las aleaciones austeníticas como los aceros inoxidables 18-10, Aleaciones 800, 690 y 600 con diferentes tratamientos térmicos y en distintos medios corrosivos.

Los primeros generadores de vapor de estas plantas fueron equipados con tubos de aceros inoxidables austeníticos (tipo AISI 304, 316...), pero éstos eran susceptibles a corrosión bajo tensiones en algunos medios, notablemente en presencia de cloruros y oxígeno. Las investigaciones mostraron que la susceptibilidad a la SCC en soluciones con cloruros se reduce marcadamente con el aumento del contenido de níquel de la aleación. Esta fue la principal razón de que la Aleación 600 se convirtiera en el material estandar para tubos de generadores de vapor desde aproximadamente 1967, en general para aquellos producidos por Westinghouse, Combustion Engineering y Babcock y Wilcox.

El Monel ha sido también empleado en los PWR-CANDU debido a su adecuada resistencia a la corrosión en varios medios (con bajo contenido de oxígeno), aunque en los nuevos diseños donde puede producirse algo de ebullición (por lo tanto mayor cantidad de oxígeno) se ha utilizado la Aleación 600 y se está utilizando la Aleación 800.

Debido a la corrosión bajo tensiones intergranular presentada por

las aleaciones de alto contenido en níquel en agua pura (p.ej. Aleación 600), KWU, después del reactor de Obrigheim, ha empleado la Aleación 800 para los tubos de los generadores de vapor de los PWRs.

En la última década numerosos estudios se han publicado acerca del comportamiento a la corrosión de estas aleaciones, especialmente en medios simulando la química del circuito secundario (tratamiento con aminas volátiles o tratamiento con fosfatos), concentración de impurezas producidas por filtraciones a través del condensador (tales como cloruros, oxígeno), concentración de hidróxido de sodio (producido por descomposición de fosfatos debido al tratamiento del agua, liberación de éste a partir de las resinas de limpieza), etc.

Los resultados de laboratorio y la experiencia en planta han mostrado, no obstante, que estas aleaciones pueden ser susceptibles a la corrosión bajo tensiones y picado, aunque bajo ciertas condiciones extremas de tensiones y contaminación del agua del secundario. Por ello numerosos trabajos de investigación se siguen desarrollando en distintos laboratorios para resolver estos problemas siguiendo dos direcciones: a) mejorar la performance de los materiales existentes, b) considerar otras aleaciones. Respecto de este último punto, ha surgido en estos últimos años una aleación candidato para ser empleada como material de tubos de generadores de vapor, es la aleación austenítica 690 cuyo contenido de cromo es mayor que en las Aleaciones 600 y 800 y cuyo contenido de níquel es intermedio entre ambas.

El objetivo del trabajo consistió en comparar la resistencia a la corrosión de las Aleaciones 600, 690 y 800 para su uso como material de tubos de generadores de vapor de PWRs, principalmente en el medio secundario con las posibles impurezas que pueden presentarse en el mismo, a partir de datos publicados en la literatura. La composición de estas aleaciones figura en la Tabla adjunta. La restricción en cobalto sólo es debido a que uno de los isótopos del mismo tiene una vida media muy larga y por consiguiente la radiactividad puede ser transferida debido a la presencia de éste en los productos de corrosión.

Las conclusiones del trabajo son las siguientes:

La Aleación 690 muestra un muy buen comportamiento frente a la corrosión en los distintos medios ensayados que simularían posibles rangos de operación de los generadores de vapor, así como concentración de impurezas. Presenta mejor resistencia a la corrosión bajo tensiones en agua pura y con baja contaminación cáustica que la Aleación 600 TT (térmicamente tratada), pero tiene la desventaja de una experiencia industrial limitada. La Aleación 600 TT muestra un mejor comportamiento en los medios corrosivos que la Aleación 600 MA (mill annealed), resultado de su mejor microestructura. La Aleación 800 ha demostrado una mejor resistencia a la corrosión intergranular bajo tensiones en agua pura a alta temperatura (no la presentó) que la Aleación 600 TT. Su resistencia en soluciones con concentraciones cáustica o de fosfatos es similar a la de la Aleación 600 TT. La Aleación 800 produce menor liberación de productos de corrosión en el medio primario que contribuyen al campo de radiación y su función como material de tubo de generador de vapor en PWRs ha sido excelente en comparación con la Aleación 600.

No obstante, un muy buen control de la química del secundario es un pre-requisito para evitar o limitar los riesgos por corrosión.

- 1.- A.M. Olmedo; "A Literature Review on the Corrosion Behaviour of Alloys 600, 690 and 800 Applied as Steam Generator Tubing Materials in PWR's Secondary Medium" ; KWU-Bericht R 412 84/81.

	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Fe	Cu	Co	N	others
Alloy 600 ASTM B163 and B168	<0.15 0.045	<0.045	—	<0.5	<4.0	bal. (>32)	14-17	—	—	—	6-10	<0.5	≤ 0.10	—	—
Alloy 600 Specification EdF plants	0.040 0.050	<0.045	≤ 0.025	≤ 0.50	≤ 100	> 32	14-17 (desirable value 45-50)	—	≤ 0.50	≤ 0.50	6-10	≤ 0.50	≤ 0.10 (0.05 de- sirable max value)	—	—
Alloy 690 ASME Code CASE 1484-3	≤ 0.05	≤ 0.015	—	≤ 0.50	≤ 0.50	> 58	27-31	—	—	—	7-11	≤ 0.50	≤ 0.10	—	—
Alloy 800 ASTM B163 and B409	≤ 0.10	≤ 0.015	—	≤ 4.0	≤ 4.5	30-35	19-23	—	0.15 0.60	0.45 0.60	bal.	≤ 0.75	≤ 0.10	—	—
Alloy 800 KwU specification	max. 0.03	max. 0.015	max. 0.02	0.3 0.7	0.4 4.0	32-35	20-23	—	max. 0.60	0.45 0.45	bal.	max. 0.75	max. 0.1	max. 0.03	Ti/C min 12 Ti/C+N min 8
Alloy 800 AECL specification	max. 0.03	max. 0.015	—	max. 0.75	max. 4.0	32.5 35.0	21-23	—	min. 0.35	0.45 0.45	bal.	max. 0.75	max. 0.02	—	Ti/C min 12 Ti/C+N min 8
Samicro 30	0.017	0.004	—	0.51	0.60	33.4	21.5	—	0.50	0.37	bal.	—	0.045	—	Ti/C = 30 Ti/C+N —
SS 316 ASTM A376 and A240	≤ 0.08	≤ 0.030	≤ 0.030 ≤ 0.045	≤ 0.75 ≤ 1.00	≤ 2.00	11-14 10-14	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Composición química de materiales usados para tubos de generadores de vapor

23. ESTUDIO DE LA CORROSION BAJO TENSIONES DE LA ALEACION 800, MEDIANTE EL ENSAYO CERT, EN MEDIO ACUOSO A 290°C

A.M. Olmedo

Introducción

La evaluación de la resistencia a la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Fe-Cr-Ni en medios acuosos empleando técnicas de inmersión convencionales usualmente requiere largos períodos de ensayo. Los ensayos de corrosión que permiten que el potencial de la probeta sea controlado, conjuntamente con el ensayo CERT (constant-extension-rate-test) han probado ser técnicas apropiadas y de corta duración para una evaluación rápida de combinaciones medio/material que produzcan corrosión bajo tensiones¹. Materiales que necesitan semanas o meses cuando son ensayados en forma de C-rings o U-bends fallan en unos pocos días cuando se usa este método. Ya que los resultados obtenidos usando este método coinciden en general con los obtenidos empleando métodos convencionales, este ensayo nos ofrece la posibilidad de tener una herramienta rápida para realizar estudios de corrosión bajo tensiones en distintos medios.

El objetivo del presente trabajo consistió en estudiar la resistencia a la corrosión bajo tensiones de la Aleación 800 a 290°C y a distintos potenciales, mediante el ensayo CERT en agua desoxigenada contaminada con 20.000 ppm Cl^- .

Experimental

Se realizaron curvas de polarización a distintas velocidades de barrido en agua desionizada con el agregado de 6 ppm de hidracina y 20.000 ppm de Cl^- (como NaCl). Los ensayos CERT se realizaron en agua desionizada con 6 ppm N_2H_4 , y agua desionizada + 6 ppm N_2H_4 + 20.000 ppm Cl^- a distintos potenciales (potencial de reposo, 150 mV, 220 mV y 290 mV anódicos respecto del potencial de reposo). Dichos ensayos se realizaron empleando una velocidad de deformación inicial de $1,85 \cdot 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. Los ensayos estándar se realizaron

en aire y argón. La facilidad CERT empleada, perteneciente al laboratorio Electroquímica y Corrosión de KWU, posee un autoclave de Inconel 600 de 10 l de capacidad. En los ensayos con contaminación de 20.000 ppm de Cl^- se empleó una camisa de Zircaloy oxidado, para proteger el autoclave.

Todas las probetas, tanto para el CERT como para las curvas de polarización, eran de sección circular, diámetro 3 mm, provenientes del mismo tratamiento térmico. Previo a cada ensayo, las probetas eran desengrasadas mediante ultrasonido con acetona y enjuagadas con agua destilada. La probeta usada para las curvas de polarización fue pulida previamente con papel esmeril 600.

Las soluciones empleadas fueron preparadas con agua desionizada, a todas se le agregó una cantidad fija de hidracina (6 ppm), la cual se agregaba previo al burbujeo de Ar a través de la solución para desaírearla misma. Finalmente, antes de comenzar a calefaccionar el autoclave, se presurizaba con aproximadamente 40 bars mediante nitrógeno.

Debido a problemas surgidos con el electrodo de referencia interno empleado ($\text{Ag}/\text{AgCl}(0.01 \text{ KCl})$) se usó la pared del autoclave como electrodo de referencia, y como contraelectrodo se empleó una lámina de platino. Todos los aparatos eléctricos utilizados (potenciostato, voltímetro, motor del CERT, etc) estaban conectados a la línea mediante un transformador de aislación. Los ensayos se comenzaban aproximadamente una hora después que el potencial de reposo estaba estable. En los ensayos realizados a potencial de reposo, se registraba éste continuamente vs t, en cambio para los ensayos realizados con control de potencial se registraba continuamente la corriente vs. t.

Resultados

Se realizaron curvas anódicas de polarización a 0,55 mV/seg, 0,10 mV/seg y quasiestacionarias (variando el potencial en escalones de 25-50 mV cada 30 minutos). La curva de polarización correspondiente a 0,10 mV/seg se muestra en la Figura. Todas las curvas presentaron una zona pasiva, sin pico de pasivación, y el potencial correspondiente a la nucleación de picaduras no está bien definido. Este fue determinado en otro trabajo del laboratorio

mediante técnicas galvanodinámicas.

Después de cada ensayo CERT se midieron la elongación y reducción de área respecto de valores iniciales. La Tabla 1 resume los resultados de los ensayos.

Una indicación relativa de la corrosión bajo tensiones es una pequeña reducción de área y un bajo por ciento de elongación a la fractura comparados con valores de referencia obtenidos en medios no susceptibles a la corrosión bajo tensiones (p.ej. aire y argón). Sin embargo, para aleaciones dúctiles como la Aleación 800, la reducción de área (R.A.) es un indicador más sensible que la elongación a la fractura debido a la posible contribución de fisuras secundarias.

Las probetas ensayadas a potencial de reposo y 150 mV anódicos (en 20.000 ppm Cl^-) presentaron fisuras secundarias sólo en la zona de la estrangulación (inestabilidad plástica). La ensayada a 220 mV anódicos presentó fisuras secundarias no sólo en la zona de la estrangulación, sino también numerosas más distribuidas en la zona de deformación uniforme, orientadas perpendicularmente a la dirección de estiramiento, señalando una posible susceptibilidad a la SCC. Esto se ve reflejado en la disminución de la reducción de área (Tabla 1). En este potencial comienza a aparecer la agresividad del medio en conjunto con el CERT (20.000 ppm Cl^- + polarización anódica + método CERT). La probeta ensayada a 290 mV anódicos sólo tuvo una elongación del 3% y R.A. ≈ 0 (sin considerar la reducción producida por la disolución). La probeta al finalizar el ensayo presentó un gran daño corrosivo, descascarándose la superficie lateral de la misma a ambos lados de la zona de fractura. El potencial de picado de una probeta no sometida a tensión mecánica de esta aleación, en este mismo medio, fue de aproximadamente 320-330 mV respecto del potencial de reposo.

Las probetas fueron examinadas posteriormente mediante microscopía de barrido. La probeta ensayada a potencial de reposo en agua desionizada sin el agregado de cloruros mostró una superficie de fractura totalmente dúctil. Las probetas ensayadas en el agua clorurada, a potencial de reposo y a 150 mV anódicos, mostraron sólo pequeñas zonas de fractura transgranular

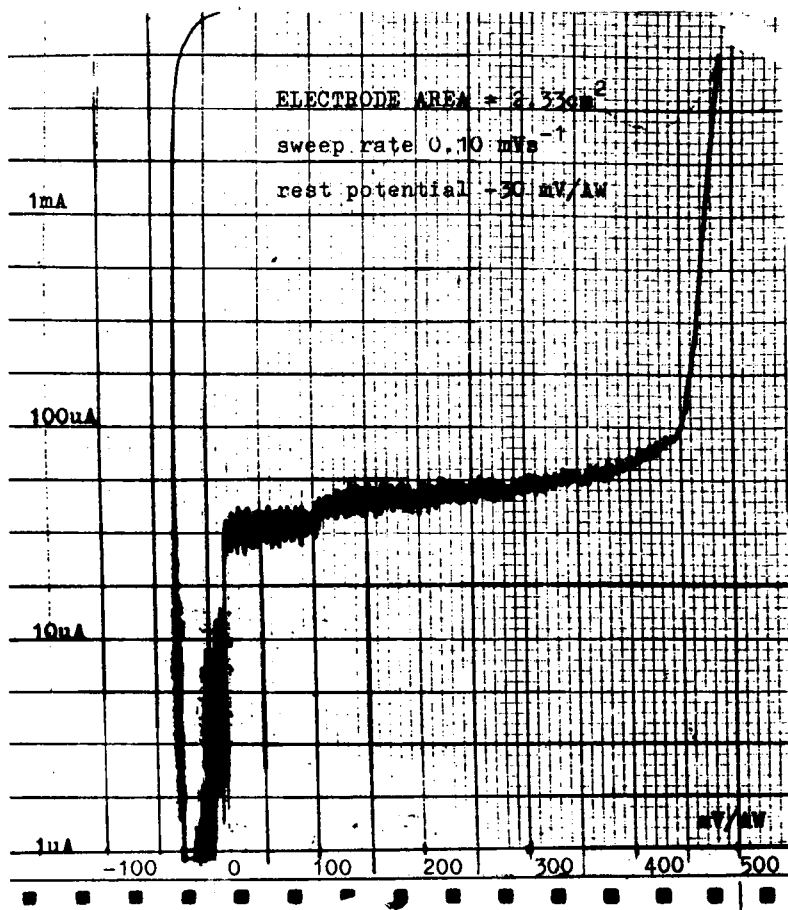
y el resto de la superficie totalmente dúctil, mientras que la probeta ensayada a 220 mV anódicos mostró un área un poco mayor de fractura transgranular, aunque relativamente pequeña dadas las condiciones agresivas del medio y del método. La probeta ensayada a 290 mV anódicos mostró una superficie transgranular junto con un gran ataque corrosivo. En este potencial se pone de manifiesto que otras formas de corrosión son más relevantes que la SCC.

Conclusiones

A pesar de la alta concentración de cloruros, 20.000 ppm, que es prácticamente agua de mar con respecto a cloruros, la Aleación 800 ha presentado gran resistencia a la SCC en este medio. Recién a los 220 mV anódicos se comienzan a observar las condiciones agresivas del medio y del ensayo. Gordon² ha señalado que es extremadamente importante notar que no es raro obtener SCC transgranular en ensayos CERT de aceros inoxidable en medios acuosos con bajo contenido de oxígeno, debido a la extrema sensibilidad del método, y que ésto no refleja la susceptibilidad a la SCC en esas condiciones.

Resultados sobre la resistencia a la corrosión bajo tensiones en un medio altamente contaminado con cloruros (20.000 ppm) con contenido de oxígeno prácticamente cero se encuentran en el trabajo de Gordon² pero en acero inoxidable 18-8. Estos resultados mostraron que después de 300 horas de exposición a temperaturas entre 235-320°C, las probetas no mostraron señales de SCC. Ensayos realizados a 300°C en agua conteniendo oxígeno $\bar{<}$ 0.01 mg/l y cloruros hasta 1000 mg/l tampoco mostraron signos de SCC luego de hasta 300 horas de exposición.

Los resultados del trabajo sobre la influencia de cloruros y oxígeno sobre la resistencia a la SCC de la Aleación 800 mostraron un muy buen comportamiento de ésta en medios clorurados desoxigenados (o levemente oxigenados) en ensayos realizados hasta 100 ppm de Cl^- , incluyendo la Aleación 800 con $\text{C} < 0,07$ y una baja relación de estabilización (Ti/C).



Condiciones del ensayo	P (bars)	Pot.de rep. poso (mV)*	pH (25°C)	pH (25°C)	Reducción de área %	elongación %
Aire	1				no rota pe- ro estrangul	>60
Argón	1				66	59
Agua deionizada+6ppm N ₂ H ₄	145	-44	N.D	6,7	64	55
Agua deionizada+6ppm N ₂ H ₄ +20.000ppm Cl ⁻	85	+75	8,4	7,8	51	49
Agua deionizada+6ppm N ₂ H ₄ +20.000ppm Cl ⁻ +150mV	125	-45	8,4	6,8	58	55
Agua deionizada+6ppm N ₂ H ₄ +20.000ppm Cl ⁻ +220mV	145	-27	8,0	6,3	44	52
Agua deionizada+6ppm N ₂ H ₄ +20.000ppm Cl ⁻ +290mV	140	-5	8,7	8,3	≈ 0	3

Tabla I. Resultados con el ensayo CEHT

* Potencial de reposo de la probeta antes de la polarización, medido respecto de la pared del autoclave
Todos los potenciales son anódicos, medidos respecto del potencial de reposo de cada ensayo.

24. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION CAUSTICA, DE CLORUROS Y DE OXIGENO EN LA CORROSION BAJO TENSIONES DE LA ALEACION 800 EN MEDIOS ACUOSOS A TEMPERATURAS ALREDEDOR DE LOS 300°C.

A.M. Olmedo

La Aleación 800 es de gran interés en la industria nuclear debido a que reúne adecuadas propiedades mecánicas y térmicas junto con una buena resistencia a la corrosión en diferentes medios a temperatura alta, así como una baja velocidad de liberación de productos de corrosión en el medio primario de reactores de agua presurizada (PWR). Todas éstas son propiedades importantes a tener en cuenta en los materiales a ser empleados como tubos de generadores de vapor. La firma Kraftwerk Union (KWU) ha empleado y emplea esta aleación para los tubos de generadores de vapor de sus reactores de agua presurizada. La Aleación 800 ha sido también especificada, hace algunos años, para los tubos de generadores de vapor en los reactores de agua pesada contruídos por AECL.

La química del agua de los reactores nucleares está sujeta a cuidados especiales, sin embargo es inevitable la presencia de impurezas originadas por diversas causas. Varios PWR que han usado tratamiento de fosfatos en el secundario, han sufrido la presencia de soda dentro del mismo, cuya fuente se puede deber a diversos orígenes. El flujo de calor a través de los tubos de generadores de vapor, pueden proveer un mecanismo de concentración de la misma, lo cual combinado con las tensiones residuales e inducidas en el montaje y servicio, pueden producir corrosión bajo tensiones en medio cáustico.

Actualmente el método de control químico de la calidad del agua recomendada por diversas firmas en el circuito secundario de Centrales Nucleares se basan en el agregado de aminas volátiles (tratamiento AVT) tales como morfolina, amoníaco o ciclohexilamina, usando también hidracina para la eli-

minación de oxígeno. Este tratamiento, contrariamente al tratamiento con fosfatos, tiene una baja capacidad de buffer; si hay una filtración en el condensador (p.ej.) el agua natural introducida en el circuito puede (dependiendo de sus características) causar que el pH del agua varíe rápidamente produciendo un incremento en la velocidad de corrosión. Cálculos realizados en AECL (p.ej.) han mostrado que con el tratamiento AVT, filtraciones de agua dulce (río o lago) conduce a condiciones levemente alcalinas en rendijas, pero una filtración de agua de mar conduce a altas concentraciones de cloruros en rendijas.

La presencia de altas concentraciones de cloruros puede llegar a ser altamente corrosivo para los materiales de tubos de generadores de vapor. Los niveles críticos de cloruros requeridos para producir corrosión bajo tensiones asistida por cloruros, picado o ambas debe ser determinado también en la presencia de otros contaminantes, tales como el oxígeno. Esta información es valiosa para definir mejor las condiciones óptimas de trabajo de estos materiales, así como de los límites posibles en servicio.

Además del nivel de tensión mecánica, hay otros parámetros importantes en la resistencia a la corrosión bajo tensiones de las aleaciones empleadas para tubos de generadores de vapor, entre ellos: temperatura, pH, concentración cáustica, estado metalúrgico del material, oxígeno disuelto en el medio u otras especies oxidantes, potencial eléctrico de polarización, etc.

La Aleación 800 es el nombre de una familia de aceros inoxidable austeníticos de composición similar que contiene pequeñas cantidades, aunque importantes, de carbono y titanio. En distintas experiencias se ha mostrado que la resistencia a la corrosión bajo tensiones de esta aleación aumenta con la reducción de carbono de la misma y con la introducción de un mínimo grado de estabilización (Ti/C). Es por ello que un contenido de $C < 0.03\%$ y el grado de estabilización $Ti > 12 \times C$ han sido especificados para los tubos de los generadores de vapor de los PWR contruídos por KWU y AECL.

Debido al interés de aplicación en el campo nuclear de esta aleación, se han publicado numerosos trabajos sobre la resistencia a la SCC de la misma en medios acuosos a alta temperatura. Sin embargo muchos resultados

no son coincidentes, especialmente en medios cáusticos. Por ello se ha realizado una revisión sobre la influencia de la concentración cáustica, de cloruros y de oxígeno en la corrosión bajo tensiones de la Aleación 800 (con distintas concentraciones de C y relación de estabilización Ti/C) a temperaturas alrededor de los 300°C, haciendo mención asimismo a la influencia del potencial eléctrico aplicado¹.

Las conclusiones que surgen de los distintos trabajos sobre la resistencia a la corrosión bajo tensiones en medio cáustico son las siguientes:

Los principales parámetros que controlan la corrosión bajo tensiones en medio cáustico son la concentración cáustica y el nivel de tensión mecánica aplicada. Los ensayos convencionales de larga duración no distinguen entre grados de SCC entre las distintas variables estudiadas. Estos ensayos mostraron que la Aleación 800 (estabilizada y no estabilizada) es resistente a la corrosión bajo tensiones en medios con pequeñas contaminaciones de NaOH. Algunos resultados mostraron que esta aleación es muy resistente a la concentración de NaOH hasta concentraciones aproximadamente del 10%. Aún los resultados de Coriou et al. evidenciaron una excelente resistencia de esta aleación en concentración del 1% NaOH (oxigenada y desoxigenada), especialmente aquella con bajo contenido de C y alto Ti/C. Los resultados de Theus y Cels mostraron también la importancia de Ti/C. Ellos encontraron que aún bajo las condiciones severas del ensayo CERT en 10% de NaOH era necesario aplicar un cierto potencial para producir corrosión bajo tensiones en ese medio, a 288°C, y que había ciertas zonas de potencial susceptibles a la SCC. El modo de fisuración, encontrado en los distintos trabajos, fue transgranular, intergranular o mixto (sin considerar la aleación sensitizada). Theus et al, en sus experiencias con potencial eléctrico aplicado, encontraron que el modo de fisuración dependía del potencial eléctrico aplicado. En forma contradictoria Coriou et al. encontraron que el modo de fisuración en medio cáustico era siempre intergranular (ensayos hechos a potencial de reposo). Ellos también encontraron que el comportamiento en medio cáustico oxigenado (hasta el 10% de NaOH) era mejor que ese mismo medio desoxigenado, lo cual está en contradicción con los resultados de Pathania et.al en 15% de NaOH.

Las conclusiones que surgen de los distintos trabajos sobre la corrosión bajo tensiones en medios con cloruros y/o oxígeno son las siguientes:

Los resultados de los distintos trabajos muestran que la presencia de oxígeno es un parámetro crítico para la corrosión bajo tensiones en medios con cloruros en las aleaciones de Fe-Cr-Ni, de las cuales la Aleación 800 no es una excepción. Dichos resultados han mostrado una muy buena resistencia en medios clorurados (hasta 100 ppm Cl^-) desoxigenados (o levemente oxigenados) incluyendo la Aleación 800 con contenido de C hasta 0.07% y baja relación Ti/C. En medios oxigenados clorurados (hasta 100 ppm Cl^-) se encuentra un buen comportamiento de esta aleación con $\text{C} < 0.03$ y $\text{Ti/C} > 12$. Se puede decir que los ensayos de corrosión bajo tensiones en soluciones cloruradas muestran una menor resistencia de la aleación a medida que se aumenta la concentración de oxígeno disuelto en el medio.

- 1.- A.M. Olmedo, "The Influence of Caustic, Chloride and Oxygen Concentration in the SCC of Alloy 800 in High Temperature Aqueous Media". KWU Bericht R412, en preparación.

25. TERMODINAMICA Y ESTRUCTURA DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS: SU ESTADO ACTUAL

R. Fernández Prini

En los últimos cinco años se ha producido un importante avance tanto experimental cuanto teórico en nuestro conocimiento de la Fisicoquímica de Soluciones de Electrolitos. En la década anterior la atención de los investigadores fue concentrada esencialmente en la descripción de la estructura del agua a temperatura ambiente y su influencia sobre las propiedades de las soluciones acuosas^{1,2}.

Las peculiares propiedades del agua en condiciones ambientes, se deben a la existencia de uniones hidrógeno intermoleculares que implican una fuerte correlación angular entre moléculas vecinas. Los estudios de simulación, especialmente los de dinámica molecular³, confirman que el agua líquida está constituida por una red de uniones hidrógeno entre moléculas, uniones que se forman y rompen de manera continua, sin que puedan distinguirse en el líquido regiones con distinto grado de estructuración.

Hay otros solventes donde preponderan las uniones hidrógeno intermoleculares y que también presentan propiedades distintas que los solventes aproticos⁴. Sin embargo, debido a la dimensionalidad e intensidad de las uniones hidrógeno en agua resulta difícil encontrar otros líquidos con propiedades similares al H₂O.

El estudio de soluciones acuosas en un amplio rango de temperaturas ofrece la posibilidad de estudiar un medio con una correlación intermolecular (estructuración) variable. Por otra parte, los estudios de soluciones acuosas de electrolitos a alta temperatura son de gran importancia práctica en multitud de procesos geotérmicos, hidrotérmicos, electroquímicos, etc.

Los progresos más notables observados en los últimos años en la Fisicoquímica de Electrolitos se refieren a la utilización de métodos mecánico estadísticos adecuados para tratar fluídos densos, al desarrollo de modelos

moleculares o semiempíricos para describir la variación de propiedades termodinámicas de electrolitos en un amplio rango de temperaturas y a la gran cantidad de determinaciones experimentales a altas temperaturas que permiten verificar el desempeño de los métodos y modelos de cálculo anteriormente citados.

Las evidencias experimentales indican que la correlación intermolecular en el agua líquida disminuye paulatinamente con la temperatura, pero aún en las cercanías del estado crítico persiste una estructura de corto alcance^{5,6}. En cuanto al comportamiento observado para soluciones acuosas a temperatura ambiente, éste se torna más normal con el aumento de temperatura, pero aún cerca del estado crítico se perciben las diferencias con otros medios. Este punto es analizado estudiando la termodinámica de disolución de solutos no polares, donde los efectos estructurales son más marcados. En la Figura 1 se muestran las variaciones de ΔS_2° y ΔC_{p2}° para la disolución de metano en agua⁷ y en n-heptano⁸. En soluciones acuosas a temperatura ambiente ΔS_2° es más negativo y ΔC_{p2}° mucho más positivo que para otras soluciones; la Figura 1 demuestra la gradual desaparición de estas diferencias, aunque son todavía perceptibles en las cercanías del estado crítico.

El modelo de McMillan y Mayer expresa las variaciones de propiedades de termodinámicas de soluciones (electrolitos y no electrolitos) respecto al estado de dilución infinita, utilizando el mismo formalismo aplicable a mezclas de gases, siempre y cuando:

- a.- La presión P sobre la mezcla se reemplace por la presión osmótica sobre la solución.
- b.- Las energías de interacción u_{ij} entre las partículas de soluto sean reemplazadas por potenciales de fuerza media w_{ij} en el solvente a dilución infinita.
- c.- Se use como estado de referencia el de Henry (dilución infinita).

Así resulta que las propiedades termodinámicas de las soluciones

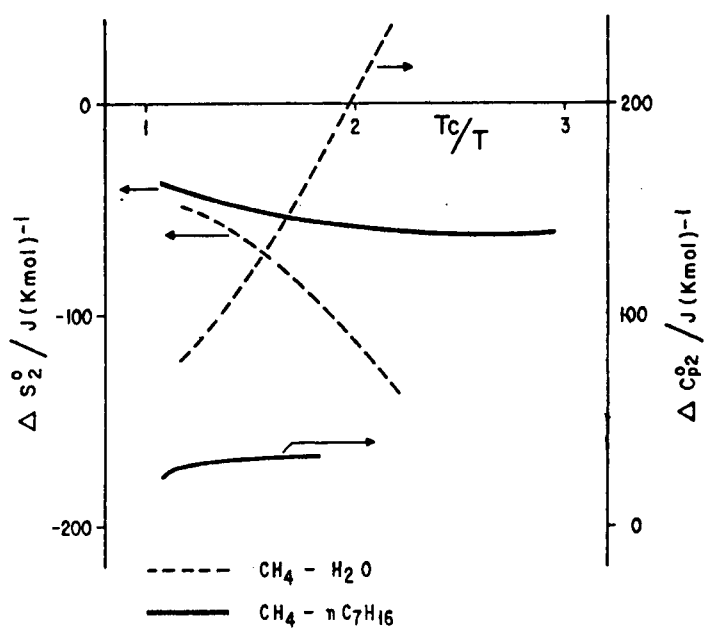
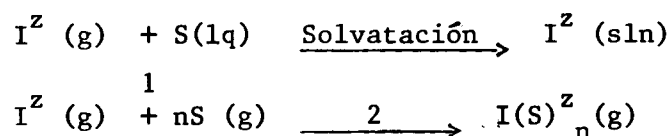


Figura 1.- ΔS_2° y ΔC_{p2}° para la disolución de CH_4 en H_2O y en $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ en función de la temperatura reducida de los solventes.

se dan en términos de una contribución que corresponde al proceso de disolución del soluto a dilución infinita y otra que refleja las variaciones de las propiedades con la concentración.

El proceso de solvatación del ion I^Z en el solvente S, puede esquematizarse como:



Las etapas 1 y 2 exigen una descripción molecular detallada de las especies. La etapa 3 involucra la introducción de una partícula gaseosa en el solvente (contribución no electrostática) y el proceso de carga de la misma (contribución electrostática). Estos modelos son de gran interés, pero su aplicación al cálculo de propiedades en un amplio rango de temperaturas, está por ahora restringida a los sistemas en los que se cuenta con suficiente información espectroscópica y molecular ^{9,10}.

En el estado actual de la fisicoquímica de soluciones, los modelos semiempíricos cumplen un papel muy importante al permitir un avance en nuestro conocimiento de las propiedades de estos sistemas para amplios rangos de condiciones de presión y temperatura. En este sentido, el proceso de solvatación puede considerarse representado por una contribución no electrostática de formación de cavidad y una electrostática correspondiente al trabajo de carga del soluto.

La contribución electrostática está dada por la ecuación de Born que expresa la energía libre de solvatación de un ion de radio r_i , como:

$$\Delta\mu_i^{el} = - \frac{N_A(z_i e)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (1)$$

Al aumentar la temperatura se produce una disminución constante

y resulta necesario hacer asignaciones sobre los valores de C_{pi}° para tener resuelto el problema. Criss y Cobble¹³ han sido los precursores de esta forma de expresar las propiedades termodinámicas de iones a altas temperaturas.

Con la incorporación reciente de nuevos datos termodinámicos para soluciones acuosas de electrolitos hasta temperaturas de unos 600 K^{11,12,14,15}, ha sido posible refinar las asignaciones de C_{pi}° . Estas asignaciones han sido evaluadas críticamente por Corti en un reciente trabajo¹⁰.

El tratamiento mecánico estadístico de electrolitos permite describir la actividad del soluto en términos del potencial de fuerza media entre dos iones (i,j) (es decir, la interacción entre i y j promediada sobre las moléculas de solvente). Así resulta que con buena aproximación la presencia de moléculas de solvente no necesita considerarse explícitamente para calcular la dependencia con la concentración de las propiedades de electrolitos.

Pitzer¹⁶ ha propuesto un método de cálculo del potencial químico de exceso de un electrolito muestra ser muy poderoso e inmediatamente extendible a sistemas más complejos.

Pitzer propuso para el coeficiente osmótico la expresión

$$\phi - 1 = \frac{z^2 A_{\phi}^{DH} \sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + m\{\beta^0 + \beta^1 \exp(-\alpha\sqrt{I})\} + cm^2 \quad (3)$$

En la expresión (3), A_{ϕ}^{DH} es la constante de la ecuación de Debye-Hückel par ($\phi - 1$), I es la fuerza iónica y b y α valen 1, 2 y 2,0 respectivamente para todos los electrolitos a todas las temperaturas (por lo menos es válido¹¹ para (1-1) y (2-1)).

La Figura 3 compara el desempeño de la ecuación (3)¹⁶ para ϕ de soluciones de HBr en agua a 298 K con los valores de calculados con el método de cadenas hiperreticuladas y con los obtenidos por simulación con el método de Monte Carlo¹⁷, ambos para un electrolito de $a = 4,25$ Å. Es evidente que la

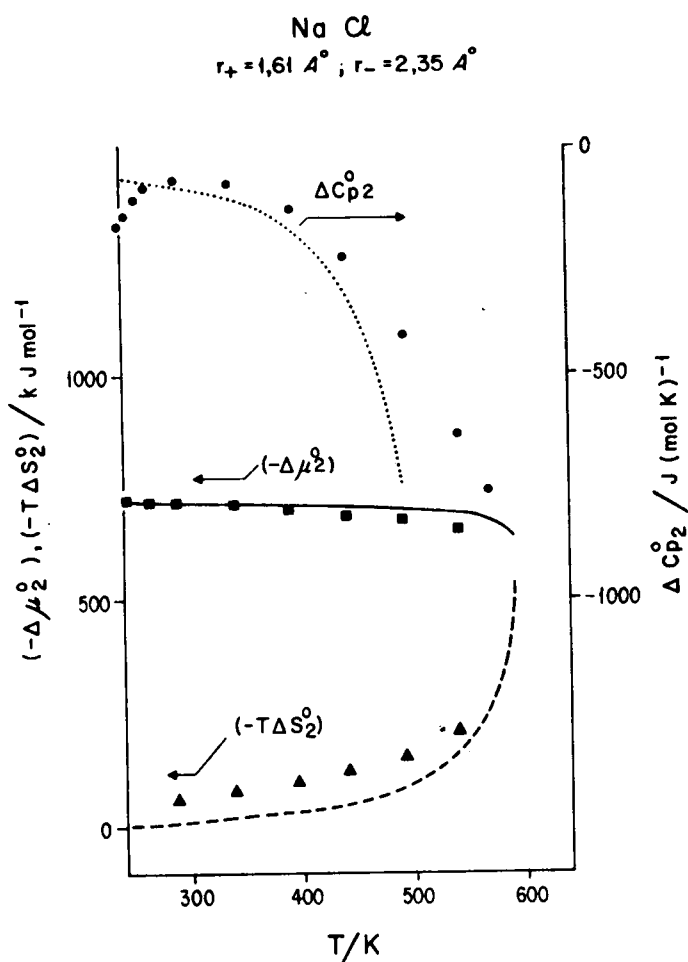


Figura 2. Magnitudes termodinámicas que caracterizan la disolución de NaCl en agua en función de la temperatura. Los puntos representan datos experimentales^{11,12}, las curvas han sido calculadas con las ecuaciones de Born utilizando los radios indicados.

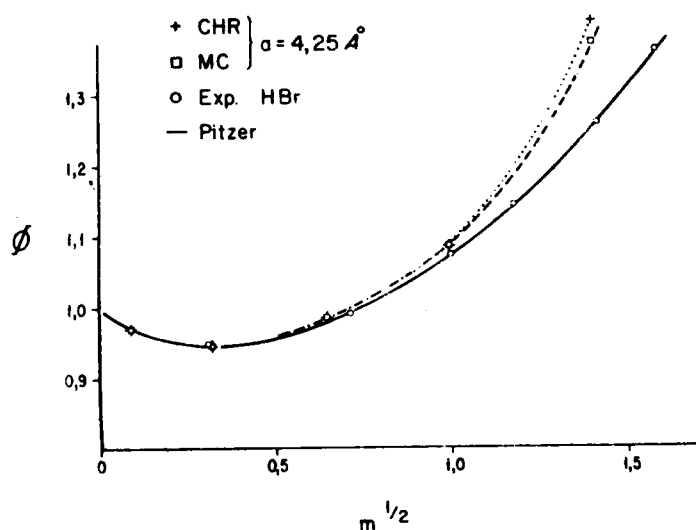


Figura 3. Coeficiente osmótico de HBr en función de la concentración a 298 K

○: Valores experimentales.
 —: Ecuación de Pitzer.
 ---: Calculado por Monte Carlo.
 (α = 4,25 Å).
: Calculado por cadenas hiperreticuladas (A = 4.25Å).

dieléctrica, ϵ , que es el factor dominante del proceso global de solvatación a altas temperaturas. En la figura 2 se dan para un amplio rango de temperaturas los valores experimentales de $\Delta\mu_2$, $T\Delta S_2^\circ$ y ΔC_{p2}° para la solvatación del NaCl^{11,12}. Las curvas se han calculado con la ecuación de Born (1). Esta figura ilustra muy bien el hecho que los términos de Born predicen correctamente los grandes aumentos de $(-\Delta H_2^\circ)$, $(-\Delta S_2^\circ)$ y en $(-\Delta C_{p2}^\circ)$ observados al aumentar la temperatura.

La contribución no electrostática al proceso de solvatación iónica es generalmente evaluada en términos de la disolución de una esfera rígida con un potencial atractivo de Lennard-Jones. Puede resultar paradójico que las propiedades de soluciones acuosas en gases no polares, donde preponderan efectos estructurales a temperatura baja, puedan ser descritas adecuadamente por teorías de esferas rígidas. Esto se debe a dos hechos:

1.- La distribución de moléculas de agua alrededor de un soluto no polar está fuertemente determinada por el componente repulsivo de la energía intermolecular que está bastante bien descrita por un potencial de esferas rígidas.

2.- Es importante notar que el fluido de esferas rígidas usado como fluido equivalente tiene valores de la densidad y de su dependencia con la temperatura que son idénticos a los del agua.

Otro método que ha dado buenos resultados para calcular las variaciones de las propiedades termodinámicas de iones con temperatura y presión, consiste en expresarlas utilizando como referencia los valores de esas propiedades a (P^*, T^*) . En general se tiene,

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i^\circ(T, P) = \Delta\mu_i^\circ(T^*, P^*) + \int_{P^*}^P v_i^\circ dp + \int_{T^*}^T C_{pi}^\circ dT - \\ - T \int_{T^*}^T C_{pi}^\circ d \ln T - (T-T^*) S_i^\circ(T^*, P^*) \end{aligned} \quad (2)$$

ecuación propuesta por Pitzer es sumamente correcta. Su mayor ventaja es su simpleza, su capacidad para ser extendida a mezclas de electrolitos y a todo el rango de concentraciones ¹⁸ y temperaturas¹¹.

Se ha expuesto panorámicamente el estado actual de la Fisicoquímica de Electrolitos, centrando la discusión en el estudio experimental y teórico de soluciones acuosas en un amplio rango de temperaturas. Recientemente se ha producido un notable avance en la utilización de métodos mecánico estadísticos para tratar con fluidos de alta densidad, y al mismo tiempo se dispone ahora de un caudal razonable de datos experimentales el que continuamente aumenta esto permite conjeturar un rápido avance en nuestros conocimientos de la Fisicoquímica de las soluciones electrolíticas. Sin embargo, aún no se avisa la posibilidad de emplear en un futuro cercano herramientas puramente teóricas para describir estos sistemas dada la complejidad del problema en que no sólo el detalle de la interacción interiónica es importante, sino que hay que poder explicar efectos estructurales presentes en el solvente. Es por ello que las teorías semiempíricas serán un importante factor de avance en este campo en un futuro próximo.

Los próximos avances previsibles en la Termodinámica de Soluciones de Electrolitos son la resolución del problema del efecto estructural del solvente y la extensión de las ideas aquí discutidas a mezclas de electrolitos y a soluciones muy concentradas.

- 1.- H.S. Frank, Science, 169 635 (1970).
- 2.- F.H. Stillinger, Science, 209 451 (1980).
- 3.- A. Rahman y F.H. Stillinger, J. Chem. Phys., 55 3336 (1971); F.H. Stillinger y A. Rahman, J. Chem. Phys., 57 1281 (1972); 60 1545 (1974).
- 4.- R. Fernández Prini, Anales Asoc. Quím. Arg., 60 65 (1972).
- 5.- E.U. Franck y K. Roth, Disc. Faraday Soc., 43 108 (1967).
- 6.- K. Heger, M. Uematsu y E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 84 758 (1980).

- 7.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M. L. Japas, J. Chem. Phys., 76 1077 (1982).
- 8.- R.D. Gunn, T. Yamada y D. Whitman, AIChE J., 20 906 (1974).
- 9.- P.R. Tremaine y S. Goldman, J. Phys. Chem., 82 2317 (1978); D. Turner, Annual Congress Roy. Soc., Surrey, (abril 1981).
- 10.- H. Corti, XVI Congreso Argentino de Química, 2-54, Córdoba, (1982).
- 11.- L.F. Silvester y K.S. Pitzer, J. Chem., 81 1882 (1977); P.S.Z. Rogers y K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., 85 2886 (1981).
- 12.- U. Sen, J. Chem. Soc. Faraday I, 77 2883 (1981).
- 13.- C.M. Criss y J.W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc., 86 5385 (1964).
- 14.- D. Smith-Magowan y R.H. Wood, J. Chem. Thermod., 13 1047 (1981).
- 15.- J.W. Cobble y R.C. Murray, Faraday Disc. Chem. Soc., 64 144 (1977); J.W. Cobble, R.C. Murray y U. Sen, Nature, 291 566 (1981).
- 16.- K.S. Pitzer, Acc. Chem. Res., 10 371 (1977).
- 17.- D.N. Card y J.P. Valteau, J. Chem. Phys., 52 6232 (1970).
- 18.- K.S. Ramanathan y H.L. Friedman, J. Chem. Phys., 54 1086 (1971).

26. ESTIMACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTROLITOS A ALTAS TEMPERATURAS

H.R. Corti

En los últimos años se ha notado un gran progreso tanto experimental como teórico en el estudio de electrolitos acuosos a temperaturas superiores a los 25°C. Dicho esfuerzo se ha debido en gran parte a los requerimientos de la tecnología moderna y al avance de la geofísica, la geotérmica y los procesos hidrotérmicos, además del interés académico de mejorar el conocimiento del solvente agua a altas temperaturas y del cual su interacción con los iones en solución es uno de los múltiples aspectos de interés en fisicoquímica.

El simple cálculo del pH del agua de un generador de vapor de la CNA I impurificada por la entrada de cinco o seis especies iónicas requiere conocer el valor de alrededor de veinte constantes de equilibrio a 280°C entre las que se incluyen constantes de disociación iónica, de hidrólisis de metales alcalino-térreos, de distribución líquido-vapor, y de solubilidad.

Muchos de estos equilibrios de interés práctico no han sido estudiados experimentalmente a temperaturas superiores a 25°C y es necesario estimarlos mediante métodos semiempíricos o teóricos.

No ha habido hasta el presente ninguna revisión completa de los diversos métodos que pueden usarse, sus características principales y poder predictivo.

Reacciones iónicas a alta temperatura

La predicción de propiedades termodinámicas a alta temperatura a partir de datos a 25°C o alguna otra temperatura de referencia involucra el conocimiento de la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura de las especies que intervienen en la reacción.

Para reacciones en donde participan iones, la simple aproximación de invariancia de la capacidad calorífica de la reacción que lleva a la conocida ecuación integrada de Vant Hoff no ha sido de gran valor para predecir constantes de equilibrio.

Mientras las capacidades caloríficas de especies neutras en agua se pueden representar correctamente en un amplio rango de temperaturas por expresiones del tipo ¹

$$C_{pi}^{\circ} = \alpha + \beta T + \lambda T^{-2} \quad (1)$$

para electrolitos, los resultados experimentales hasta 300°C² permiten confirmar que la situación es más compleja especialmente por encima de los 200°C, donde se observan fuertes efectos exotérmicos en la entalpía de hidratación.-

Sobre la base de los pocos datos experimentales sobre electrolitos a alta temperatura ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) existentes hasta hace casi 20 años Criss y Cobble³ establecieron el "principio de correspondencia". Estos autores encontraron relaciones lineales de entropía para diversos grupos de iones en función de la temperatura, una vez asignado un valor adecuado para la entropía del ión hidrógeno a cada temperatura. De esta forma la entropía puede expresarse mediante

$$S_i^{\circ}(T) = a(T) + b(T) S_i^{\circ}(T_0) \quad (2)$$

donde T° es una temperatura de referencia y los coeficientes $a(T)$ y $b(T)$ son iguales para iones de una misma clase (existen 4 clases: cationes simples, aniones simples, oxi-aniones y oxi-aniones ácidos).

Lewis⁴ ha hecho notar que $a(T)$ y $b(T)$ varían en forma lineal con la temperatura, al menos hasta 200°C con lo cual se obtiene una sencilla dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas iónicas (ver Tabla I).-

Cuando fue posible reunir suficiente información experimental por encima de los 200°C se pudo comprobar que el principio de correspondencia no permite efectuar predicciones confiables a temperatura mayores de 150-200°C. Recientemente Criss⁵ ha reevaluado los coeficientes

a (T), b (T) basándose en los bruscos cambios en la capacidad calorífica de electrolitos simples como el NaCl a temperaturas mayores de 200°C. Criss supone que los coeficientes a (T) y b(T) son funciones cuadráticas de la temperatura y fueron evaluados para iones sobre dos intervalos de temperatura, 25° a 150°C y 150° a 300°C empleando los datos conocidos hasta la fecha. En lugar de calcular capacidades caloríficas medias entre dos temperaturas T° y T propone el uso de una función capacidad calorífica definida por:

$$C_{T^{\circ}} = \Delta T \cdot S^{\circ}(T^{\circ}) - \int_{T^{\circ}}^T S^{\circ}(T) dT \quad (3)$$

que tiene la propiedad de ser bastante independiente del tipo de ión aún a 300°C.

Un método alternativo de aproximación semiempírica ha sido formulado por Helgenson⁶. Para reacciones de disociación es posible obtener un buen acuerdo con los datos experimentales si se supone que la capacidad calorífica de reacción es proporcional a la contribución electrostática (tipo Born) a dicha cantidad. De esta manera los parámetros que indican la dependencia de las propiedades termodinámicas de estas reacciones con la temperatura son los mismos que describen la diferencia de la constante dieléctrica del agua con la temperatura. Así por ejemplo, la expresión para la constante de equilibrio resulta:

$$\ln K(T) = \frac{\Delta S^{\circ}(T_0)}{RT} \left[T_0 - \frac{\theta}{w} \left\{ 1 - \exp \exp (b + a \cdot T) - c + \frac{(T - T_0)}{\theta} \right\} \right] - \frac{\Delta H^{\circ}(T_0)}{RT} \quad (4)$$

donde θ , w , b , c y a son constantes para el agua a $T_0 = 298K$.

Varios autores ^{7,8} han indicado recientemente la utilidad de suponer ΔC_p independiente de la temperatura para reacciones isocoulómbicas donde reactivos y productos involucran iones de carga idéntica además de especies neutras. De esta manera el efecto de los iones se cancelaría mutuamente en virtud de que su interacción con el agua es similar a toda temperatura por tener carga y signo idénticos.

Esta idea ha sido generalizada por Murray y Cobble⁷ para estimar constantes de equilibrio de reacciones sin cambio de carga, con la expresión:

$$\text{donde: } -RT \ln K(T) = \Delta G^\circ(T_o) - \Delta S^\circ(T_o) \cdot \Delta T + a(T) \Delta C_p \Big|_{T_o}^T \quad (5)$$

$$a(T) = \Delta T - T \ln T/T_o$$

$$\text{y } \Delta C_p \Big|_{T_o}^T = \Delta C_p(T_o)$$

Algunos autores consideran $\Delta C_p = 0$, con lo cual se llega a la conocida expresión:

$$\ln K(T) = \ln K(T_o) + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Este "principio de balance de cargas idénticas" puede aplicarse a reacciones de ionización del tipo:



que pueden escribirse como reacciones isocartómbicas si se suma a esta reacción la correspondiente a la autoprotólisis del agua:



La constante de equilibrio de (A) se obtiene a partir de la estimación de la constante para la reacción (B) y los valores experimentales de pK para la autoprotólisis del agua.

Aplicación de métodos de estimación a algunos casos prácticos

a) Autoprotólisis del agua: esta es una reacción básica en equilibrios donde participa el agua como solvente y ha sido estudiada experimentalmente hasta 350°C por varias técnicas. Por encima de 275°C hay discrepancias en los valo-

res de pKw al punto que a 300°C los valores de pH del agua pura difieren en casi 0,5 unidades según los valores escogidos. En general se acepta los valores de Mesmer el al⁹ como los más confiables en el rango de 25° a 350°C. En la tabla I se ven los valores de pKw obtenidos por los procedimientos descriptos. Hasta 200°C la discrepancia con los valores experimentales se mantiene por debajo de 0,1 unidades pero la diferencia comienza a ser importante a temperaturas mayores. La aproximación $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(298\text{ K})$ no es, como era de esperar, una suposición razonable ni tampoco da resultados satisfactorios el modelo de Helgeson. Curiosamente la modificación de Criss del principio de correspondencia da, en este caso particular, resultados menos concordantes con los experimentales que la versión original, pero esto debe considerarse como un hecho fortuito.

TABLA I
pKw experimental y estimado entre 25 y 300°C

T (°C)	pKw (exp) ^a	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
25	14,00	—	—	—	—	—
50	13,27	—	13,27	—	13,25	13,26
100	12,26	12,25	12,25	12,28	12,19	12,24
150	11,64	11,65	11,57	11,71	11,56	11,60
200	11,30	11,34	11,31	11,41	11,28	11,22
250	11,20	11,23	11,16	11,39	11,39	11,00
300	11,30	11,39	11,15	11,69	12,13	10,89

a) Valores experimentales (Ref. 9).

b) Principio de correspondencia ($\Delta G(298\text{ K}) = 19,092\text{ Kcal/mol}$; $\Delta S(298\text{ K}) = 19,31\text{ cal/Kmol}$).

c) Principio de correspondencia (expresión de Lewis).

d) Principio de correspondencia (modificación de Criss; Ref. 5).

e) Modelo de Helgeson.

f) Aproximación $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(298\text{ K})$.

b) Hidrólisis del amoníaco: este es otro equilibrio que ha sido estudiado experimentalmente a alta temperatura. En la tabla II se muestran los valores de Mesmer y Hitch¹⁰ junto a los valores estimados por distintos métodos.

Del análisis de los resultados surge que es el principio de balance de cargas idénticas el que da mejores resultados.

Hay otro conjunto de reacciones, que escritas en forma isocoulómbica pueden ser tratadas con esta aproximación llevando a una muy buena concordancia con

datos experimentales, como por ejemplo la hidrólisis de bases orgánicas (ciclohexilamina, morfolina), hidrólisis del ión acetato, segunda disociación del ácido sulfúrico, del ácido carbónico, etc.

TABLA II
pK para la reacción $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ entre 25 y 300°C

T (°C)	pK exp (a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
25	4,752	—	4,752	4,751	4,752	4,760
50	4,732	4,751	4,741	4,720	4,742	4,749
100	4,856	4,978	4,917	4,785	4,865	4,916
150	5,128	5,382	5,270	5,006	5,103	5,233
200	5,525	5,917	5,738	5,397	5,437	5,667
250	6,047	6,570	6,281	6,039	5,891	6,213
300	6,694	7,344	6,876	7,193	6,563	6,878

- a) Datos experimentales (Ref. 10).
b) Principio de correspondencia (Versión de Lewis).
c) Principio de correspondencia con ΔS (298 K) = -18,54 cal/ K mol.
d) Modelo de Helgeson.
e) Aproximación ΔC_p (T) = 0.
f) Principio de balance de cargas idénticas (ΔC_p = -12 cal/K mol).

- 1- G.N. Lewis y M. Randall; "Thermodynamics", Mc. Graw-Hill, N.Y. (1961), pag.66
- 2- J.W. Cobble y R.C. Murray Jr.; Far. Discuss. Chem. 64, 146 (1978).
- 3- C.M. Criss y J.W. Cobble; J.Amer.Chem.Soc. 86, 5385 (1964).
- 4- D. Lewis; Arkiv für Kemi, 32, 385 (1971).
- 5- C.M. Criss; 41st Annual Meeting Int.Water Conf., Pittsburgh, USA (1980).
- 6- H.C. Helgeson, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3121 (1967).
- 7- R.C. Murray Jr. y J.W. Cobble; 41st IWC, paper 25, 1980.
- 8- W.T. Lindsay Jr; 41st IWC, paper 24, 1980.
- 9- F.H. Sweeton, R.E.Mesmer y C.F. Baes Jr.: J.Sol.Chem. 3, 191 (1974).
- 10- R.E. Mesmer y L.B. Yeatts; J.Phys.Chem.; 73, 81 (1969).

27. CONSTANTES DE DISOCIACION DE BASES DEBILES EN D_2O UTILIZANDO ELECTRODOS SELECTIVOS A IONES

R.G. Bates*, R. Fernández Prini y C. Rozenberg de Pattin

El uso creciente del agua pesada en tecnología nuclear ha creado la necesidad de conocer mejor el comportamiento de diferentes sistemas en este solvente.

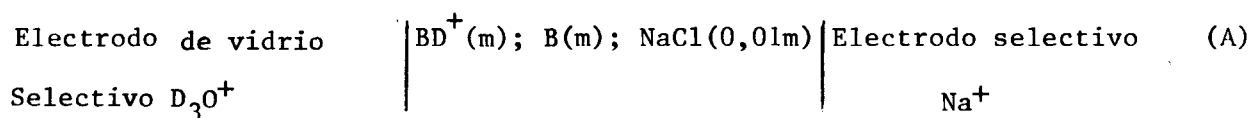
Existe poca información referente a constantes de disociación de bases débiles en D_2O y ello es debido en parte a las dificultades experimentales con que se tropieza para la aplicación del método potenciométrico de Harned y Ehlers¹ que utiliza un electrodo gaseoso de D_2 y uno de Ag/AgCl que reacciona con muchas bases.

El método descrito por Tanaka y Bates² elimina mucho de los inconvenientes mediante el uso de un electrodo de vidrio selectivo al H_3O^+ o D_3O^+ y un electrodo selectivo al Na^+ en una celda sin unión líquida. Se alcanza una precisión mejor o igual a ± 0.01 unidades de pK_a .

En una comunicación anterior³ se describió la extensión de este método para el estudio de equilibrios de disociación de bases débiles en D_2O . En el presente trabajo se lo utiliza para determinar las constantes de disociación en D_2O de cuatro bases débiles: tris(hidroximetil) aminometano (TRIS), hidracina, morfolina y ciclohexilamina a 25° y 45°C.

Parte Experimental

La celda utilizada puede representarse por:



* Department of Chemistry, University of Florida (Gainesville, EE.UU.)

donde B representa la base; BD^+ su ácido conjugado y una masa constante de NaCl(0,01m).

El pK_a verdadero se obtiene a partir de pK_a aparente extrapolando a fuerza iónica $I = 0$ la expresión

$$pK'_a \equiv pK_a + \beta I = \frac{E-E^\circ}{K} - \log m_{Na^+} + \log \frac{m_{BD^+}}{m_B} \quad (1)$$

el uso de soluciones equimolales de la base y su sal asegura una máxima capacidad reguladora e iguala a cero al último término de la expresión (1) para bases débiles. Si la base es moderadamente fuerte debe introducirse una corrección por hidrólisis ya que

$$\begin{aligned} \frac{m_{BD^+}}{m_B} &\neq 1 \\ &= \frac{m + m_{BD}}{m - m_{OD}} \cong \frac{K_{D_2O}}{K_{H_2O}} \end{aligned}$$

El valor de E° para la celda (A) varía con el tiempo y el par de electrodos usados. Por esta razón la celda debe ser normalizada frecuentemente. Dos métodos se utilizan con este fin:

- 1° Doble normalización (b)
- 2° Base de referencia (c). La base utilizada con este objeto es el TRIS y su pK_a en D_2O se determinó por medio del método de Harned.

Las medidas f.e.m. (E) para una celda de tan alta impedancia como la celda (A) se hicieron mediante un peachímetro Radiometer PHM64 por dos caminos:

- 1° Directamente adaptando la impedancia de los electrodos con una interface apropiada desarrollada en n/ laboratorio.
- 2° Indirectamente mediante un electrodo de referencia de baja impedancia colocado en la solución.

Resultados y Conclusiones

Se realizaron una serie de determinaciones en H_2O a $25^\circ C$ con TRIS y ciclohexilamina con el objeto de evaluar el método y resolver una discrepancia de 0,08 unidades en los valores de pK_a de la ciclohexilamina de la literatura. Se obtuvo para el TRIS un valor de pK_a de $8,063 \pm 0,004$ que concuerda satisfactoriamente con los valores $8,075^4$ y $8,069^5$ de la literatura. Para ciclohexilamina se obtuvo $10,576 \pm 0,003$ que concuerda con el valor de 10,56 encontrado por Bergstron y Oloffson⁶ y no con el de Hall y Sprinkle⁷.

La Tabla I resume los resultados obtenidos en D_2O a 25 y $45^\circ C$. La primer columna da el valor de pK_a y la desviación standard se incluyen en esta columna los valores encontrados en el laboratorio de Química de la Universidad de Florida para dos de los sistemas estudiados por nosotros empleando el mismo método experimental. Es interesante notar que a pesar de las diferencias de materiales, equipos y operadores los resultados concuerdan dentro de la precisión del método.

La segunda columna da los valores de la pendiente de la recta de extrapolación, pequeña como se esperaba.

La Tabla II muestra el corrimiento isotópico producido por el Deuterio en las constantes de disociación de los ácidos protonados. Los valores encontrados por nosotros son consistentes con los valores encontrados por otros autores^{8,9} para ácidos carboxílicos, fenoles y muestran que el tipo de carga no tiene una influencia gobernante sobre el efecto isotópico.

TABLA 1

Valores de pK_a para Bases Deuteradas en D_2O a 25° y 45°C

	25°C		45°C	
	pK_a	β	pK_a	β
Tris D^+ (referencia)	8.65 ₄ ±0.005 ^a * 8.66 ₆ ±0.012 ^c	0.395	8.13 ₇ ±0.002 ^b	0.246
Hidrazonio ⁺	8.60 ₁ ±0.001 ^b	0.329	8.13 ₅ ±0.003 ^c	0.284
Morfolinio ⁺	9.10 ₉ ±0.004 ^b 9.11 ₂ ±0.004 ^c * 9.10 ₅ ±0.010 ^c	0.399 0.410	8.65 ₇ ±0.004 ^b 8.65 ₇ ±0.003 ^c	0.529 0.506
Ciclohexilamonio ⁺	11.25 ₄ ±0.001 ^b 11.25 ₆ ±0.001 ^c	0.407 0.403	10.46 ₉ ±0.009 ^c	0.218

a.- Celda de Harned

b.- Celda A método doble normalización

c.- Celda A método base de referencia

*.- Valores obtenidos en el Laboratorio de la Universidad de Florida

TABLA 2

Efecto Isotópico sobre las Constantes de Disociación de Bases Protonadas en D_2O a $25^\circ C$

	$pK_a (H_2O)$	$pK_a (D_2O)^a$	ΔpK
Hidrazonio ⁺	7.98	8.60	0.62
Tris H ⁺	8.063 ^a	8.65	0.59
Morfolinio ⁺	8.492	9.11	0.62
Ciclohexilamonio ⁺	10.567 ^a	11.25	0.68

a.- Valores del presente trabajo

- 1.- H.S. Harned y R.W. Elhers J.A.C.S. 54, (1932) 1350.
- 2.- K. Tanaka y R.G. Bates. Anal. Chem. 53, (1981) 1021.
- 3.- CNEA-NT-14/81 (111).
- 4.- R.G. Bates y H.B. Hetzer. J. Phys.Chem. 65 (1961) 667.
- 5.- J.P. Datta, A.K. Grzybowski y B.A. Wilson. J. Chem. Soc. (London)(1963), 792.
- 6.- J. Bergström y G. Oloffson. J. Solution Chem. 4 (1975) 535.
- 7.- N.F. Hall y M.R. Sprinkle J.A.C.S.54(1932) 3469.
- 8.- R.A. Robinson, M. Paabo y R.G. Bates, J.Res. Nat.Stand A 73 (1969). 299.
- 9.- E.L. Wehry and L.B. Rogers. J. Am. Chem. Soc. 88, (1966), 351.

28. COMPORTAMIENTO DEL ELECTRODO DE Hg-OHg EN SOLUCIONES ALCALINAS EN EL RANGO DE TEMPERATURA 298-363 K.

H.R. Corti y R. Fernández Prini

Los electrodos de mercurio-óxido de mercurio ofrecen posibilidades de estudiar la termodinámica de soluciones alcalinas acuosas a temperatura ambiente¹ y probablemente a altas temperaturas², siendo así una herramienta potencial para el estudio del comportamiento fisicoquímico y problemas de corrosión de procesos que ocurren en soluciones alcalinas a temperaturas elevadas.

El análisis de la información disponible sobre celdas de fuerza electromotriz (FEM) sin transporte que emplean el electrodo de Hg/OHg y el electrodo normal de hidrógeno como electrodo^{1,3}, muestra que el valor de E° tiene una incerteza > 1 mV.

En este trabajo se ha estudiado el electrodo de mercurio-óxido de mercurio sobre un amplio rango de temperatura a fin de evaluar su funcionamiento como electrodo reversible. Se usaron celdas de FEM en donde se sumergían tres electrodos en la misma solución: mercurio-óxido de mercurio, plata-cloruro de plata y el electrodo de hidrógeno.

Las celdas pueden representarse esquemáticamente en la siguiente forma:

electrodo 1 / NaOH(m_1) + KCl(m_2) / electrodo 2

molalidad total $m = m_1 + m_2$

La FEM de los 3 pares de electrodos que pueden medirse son:

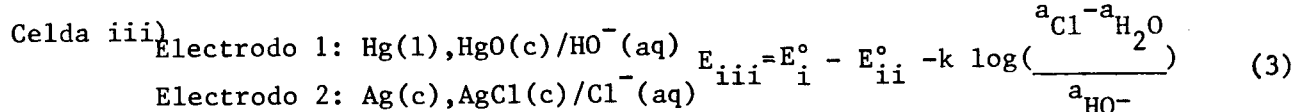
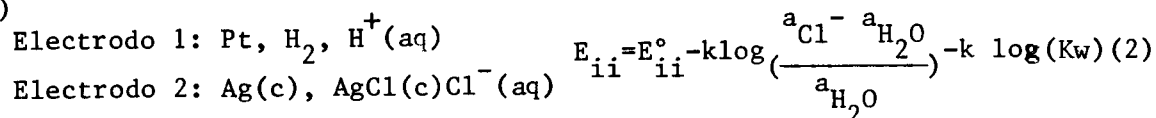
Celda i)

Electrodo 1: Pt, $H_2(g)/H^+(aq)$

Electrodo 2: Hg(l), OHg(c)/HO⁻(aq)

$$E_i = E_i^\circ - \frac{k}{2} \log(a_{H_2O}) - k \log(K_w) \quad (1)$$

Celda ii)



donde $k = 2,3026 \frac{RT}{F}$ y se considera $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm.}$

Termodinámica del óxido de mercurio ortorómbico

El óxido de mercurio ortorómbico presenta dos modificaciones, la forma amarilla y la roja. Actualmente existe la convicción que estas dos formas y las otras intermedias que pueden obtenerse, dependiendo del método de preparación, corresponden a una estructura cristalina ortorómbica simple, y que los diferentes colores son debido a cambios en el tamaño de partículas^{2,4} o a diferente concentración de defectos⁵ en la red cristalina.

La microscopía electrónica de muestras comerciales de OHg roja y amarilla ha revelado diferencia en tamaño y morfología, que subsisten luego de digerir los óxidos en soluciones alcalinas a 383K durante 4 días. Las aparentes diferencias en las propiedades termodinámicas de las modificaciones roja y amarilla representados en la literatura^{6,7,8} deben originarse en diferencias de propiedades relacionados al tamaño de partícula, pero que no alteran la estructura cristalina del HgO.

De la recopilación de datos de FEM^{1,3,9}, surge que hay una discrepancia de al menos 0,5 mV en el potencial normal de la celda (i) a 298 K; es decir, 97 Jmol^{-1} en la entalpía libre de formación del HgO. Esta ambigüedad en el valor extrapolado de E_i implica una incerteza de 2% en los valores de coeficientes de actividad y constantes de equilibrio derivados de medidas que emplean estos electrodos.

A pesar de haberse usado electrodos de Hg/OHg hasta temperaturas de 520 K² hay todavía dudas sobre la performance de estos electrodos a alta temperatura ^{10,11}.

Parte Experimental

Los electrodos de plata-cloruro de plata se prepararon por el método térmico-electrolítico ¹, el potencial "bias" entre ellos no fue nunca mayor de 30 μ V.

Los electrodos de mercurio-óxido de mercurio se prepararon en tubos que terminan en una copa con forma de U que se llena con mercurio bidistilado sobre el cual se agrega una capa de 2 a 3 mm de espesor de HgO. Un alambre de Pt hace el contacto sobre el otro extremo.

Los óxidos de mercurio fueron digeridos en solución de NaOH 0,1 molar durante 4 días a 383 K. Luego de este tratamiento el potencial "bias" mejora sensiblemente ($\sim 50\mu$ V), especialmente el de la forma amarilla que fue el finalmente utilizado en las mediciones.

La celda de medida consiste en 2 cámaras separadas por una llave cuya abertura se rellena con lana de vidrio. En una cámara se colocaron 2 electrodos de hidrógeno y en la otra los electrodos de plata-cloruro de plata y mercurio-óxido de mercurio. Esta última cámara debe mantenerse aislada de la otra a fin de evitar la contaminación del electrodo de hidrógeno con Hg(OH)_2 proveniente de la disolución del HgO.

La celda fue termostatzada a la temperatura requerida ($\pm 0,01$ K). Por encima de 333K el potencial del electrodo de hidrógeno era inestable, dependiente de la velocidad de burbujeo de hidrógeno en la solución. Para evitar esta perturbación se cerró herméticamente la celda una vez saturada con hidrógeno, en esta forma el potencial fue estable durante un tiempo considerable.

Resultados:

En la tabla I se muestran los valores obtenidos para la FEM de las celdas estudiadas.

De acuerdo a las eqs. (1)-(3), si la FEM de las tres celdas se extrapolan a dilución infinita, se obtienen las siguientes cantidades estandar:

$$E_i (m \rightarrow 0) = E_i^\circ - k \log K_w \quad (4)$$

$$E_{ii} (m \rightarrow 0) = E_{ii}^\circ - k \log K_w \quad (5)$$

$$E_{iii} (m \rightarrow 0) = E_{ii}^\circ - E_i^\circ \quad (6)$$

Los valores extrapolados empleando cuadrados mínimos se indican en la tabla II.

TABLA I: valores experimentales de FEM para las celdas (i),(ii) y (iii).

m /mol kg ⁻¹	e.m.f. /mV	T/K						
		298.15	303.15	313.15	323.15	333.15	348.15	363.15
0.930	E_i	926.11	924.89	922.09	919.52	916.42	912.33	910.6
0.3414	E_i	926.18	924.66	921.77	—	—	—	—
	E_{ii}	1053.01	1053.88	1055.80	1057.76	1060.69	—	—
	E_{iii}	126.83	129.22	134.03	139.10	143.71	—	—
0.3220	E_i	926.17	—	921.85	—	916.20	912.40	909.7
	E_{ii}	1052.61	—	1055.50	—	1059.62	1062.70	1066.7
	E_{iii}	126.44	—	133.65	—	143.42	150.31	156.96
0.2374	E_i	926.02	924.68	921.82	919.00	916.33	912.74	—
	E_{ii}	1052.05	1053.21	1055.23	1057.42	1059.58	1062.64	—
	E_{iii}	126.03	128.53	133.41	138.42	143.25	149.90	156.64
0.1398	E_i	926.18	924.66	921.70	918.75	916.16	912.61	910.3
	E_{ii}	1051.89	1052.79	1054.62	1056.53	1058.84	1062.08	1066.5
	E_{iii}	125.71	128.13	132.92	137.78	142.68	149.47	156.23
0.0856	E_i	926.24	924.75	921.69	918.76	916.69	—	—
	E_{ii}	1051.24	1052.23	1054.14	1056.07	1058.82	—	—
	E_{iii}	125.00	127.48	132.45	137.31	142.13	—	—
0.0459	E_i	926.08	924.44	921.71	918.91	916.08	912.82	909.9
	E_{ii}	1051.15	1051.85	1053.90	1055.97	1057.70	1061.62	1065.6
	E_{iii}	125.07	127.41	132.19	137.06	141.62	148.80	155.70

Los valores de E_i ($m \rightarrow 0$) a 298 K fueron obtenidos corrigiendo los valores de E_i a cada concentración por la contribución del término $\frac{k}{2} \log (a_{H_2O})$

TABLA II: valores extrapolados de FEM para las celdas (i),(ii) y (iii).

T/K	$E_i(m \rightarrow 0)$	$E_{ii}(m \rightarrow 0)$	$E_{iii}(m \rightarrow 0)$
298.15	926.06 ± 0.04	1050.86 ± 0.06	124.72 ± 0.13
303.15	924.58 ± 0.05	1051.67 ± 0.09	127.09 ± 0.09
313.15	921.67 ± 0.02	1053.67 ± 0.08	132.00 ± 0.09
323.15	918.75 ± 0.05	1055.62 ± 0.07	136.75 ± 0.03
333.15	916.28 ± 0.12	1057.75 ± 0.22	141.56 ± 0.13
348.15	912.74 ± 0.08	1061.48 ± 0.12	148.62 ± 0.07
363.15	909.88 ± 0.21	1065.68 ± 0.32	155.54 ± 0.05

Discusión:

La corrección por actividad del agua fue realizada a través del coeficiente osmótico de la solución (ϕ):

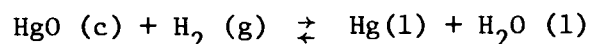
$$\ln (a_{H_2O}) = - \frac{2 \text{ m}\phi}{55,51} \quad (7)$$

donde ϕ se tomó como el promedio de los coeficientes osmóticos de cada electrolito binario puro que puede formarse en solución, a la misma molalidad total.

El valor extrapolado de E_i a 298 K y el valor medio calculado haciendo correcciones por actividad del agua difieren en menos de 0,06 mV. Para las demás temperaturas se comprobó que $E_i(m \rightarrow 0)$ concuerda dentro del error experimental con el promedio calculado con la corrección dada por la eq.(7). Los términos que involucran la relación de coeficientes de actividad de Cl^- y HO^- en las eqs. (2) y (3) se estimaron con la expresión:

$$\ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} = (\ln \gamma_{KCl}^\circ - \ln \gamma_{KOH}^\circ + \phi_{KOH}^\circ - \phi_{KCl}^\circ) + (\ln \gamma_{NaCl}^\circ - \ln \gamma_{NaOH}^\circ + \phi_{NaOH}^\circ - \phi_{NaCl}^\circ) \quad (8)$$

Esta expresión es calculable a 298 K a partir de los datos recopilados por Pitzer y Mayorga¹³. En la tabla III se dan los valores de ΔG° y ΔS° para la reacción de la celda (i):



y se comparan con datos de tablas¹⁴. El acuerdo es bueno, excepto a 363 K, donde la discrepancia es de 270 Jmol^{-1} (ca. 1,3 mV).

El acuerdo no es tan satisfactorio para los valores de ΔS° , pero los volores informados en la literatura para temperaturas mayores de 298 K provienen de capacidades caloríficas estimadas o de presiones de disociación de HgO, y por lo tanto no son muy confiables.

TABLA III: entalpía libre y entropía de la reacción $\text{HgO(c)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Hg(l)} + \text{H}_2\text{O}$

T/K	$E_i(m \rightarrow 0)$ /mV	$-\Delta G_{\text{exp}}$ /J mol ⁻¹	$-\Delta G_{\text{tables}}$ /J mol ⁻¹	$-\Delta S_{\text{exp}}$ /J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-\Delta S_{\text{tables}}$ /J mol ⁻¹ K ⁻¹	k/mV
298.15	926.06 ± 0.04	178 701 ± 7	178 690	58.7 ₄	54.6 ₃	59.157
303.15	924.58 ± 0.06	178 415 ± 12	178 416	57.8 ₄	54.1 ₉	60.149
313.15	921.67 ± 0.02	177 854 ± 4	177 878	55.4 ₂	53.3 ₄	62.133
323.15	918.75 ± 0.05	177 290 ± 10	177 352	52.2 ₀	52.5 ₂	64.118
333.15	916.28 ± 0.12	176 814 ± 23	176 827	48.2 ₅	51.7 ₃	66.102
348.15	912.74 ± 0.08	176 131 ± 15	176 061	41.0 ₉	50.6 ₂	69.078
363.15	909.9 ± 0.2	175 578 ± 40	175 304	32.5 ₄	49.5 ₆	72.054

Con los valores de $E_{ii}(m \rightarrow 0)$ se ha calculado $\text{p}K_w$ (tabla IV) empleando los valores de potencial estandar del electrodo de plata-cloruro de plata, dados en función de la temperatura por Bates y Bower¹⁵. El acuerdo con los valores de literatura¹⁶ es extremadamente bueno.

TABLA IV: valores de $\text{p}K_w$ para agua y E_i° .

T/K	$E_{ii}(m \rightarrow 0)/\text{mV}$	E_i°/mV	$\text{p}K_{w, \text{exp.}}$	$\text{p}K_{w, \text{lit.}}$	E_i°/mV
298.15	1050.86 ± 0.06	222.34	14.005 (2)	14.004	97.60 ± 0.10
303.15	1051.67 ± 0.09	219.04	13.843 (1)	13.842	91.94 ± 0.08
313.15	1053.67 ± 0.08	212.08	13.545 (1)	13.545	80.08 ± 0.07
323.15	1055.62 ± 0.07	204.49	13.274 (2)	13.276	67.69 ± 0.05
333.15	1057.75 ± 0.22	196.49	13.029 (4)	13.031	54.98 ± 0.12
348.15	1061.48 ± 0.12	183.27	12.713 (2)	12.712	34.60 ± 0.06
363.15	1065.68 ± 0.32	169.52	12.437 (4)	12.432	13.86 ± 0.18

Se concluye que el electrodo de mercurio-óxido de mercurio se comporta muy bien, al menos hasta 363 K, y no hay evidencia de que no sea posible su uso a temperaturas mayores.

- 1.- D.J.G. Ives y G.J. Janz; "Reference Electrodes" (Acad. Press, N.Y., 1961).
- 2.- K. Johansson, K. Johnsson y D. Lewis; Chem. Scr. 1974, 6, 10.
- 3.- T.W. Bauer y H.L. Johnson; J. Ann. Chem. Soc. 1953, 75, 2217.
- 4.- A.J.C. Wilson, "Structure Reports" (N.V.A. Vosthoek's Vitgeners M.I.J., Utrecht 1959).
- 5.- Z.M. Hanafi y F.M. Ismail, Z. Phys. Chem. (N.F.), 1972, 79, 263.
- 6.- C.E. Vanderzee, M.L.N. Rodenburg y R.L. Berg; J. Chem. Therm. 1971, 6, 17.
- 7.- F.D. Rossini et al; Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ. 1952, 500.
- 8.- D.D. Wagman et al; Natl. Bur. Stand (U.S.), Tech. Note, 1969, 270-4.
- 9.- W.J. Hamer, D.N. Craig; J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 206.
- 10.- B. Case y J.G. Bignald, J. Appl. Electrochem, 1971, 1, 141.
- 11.- A.K. Covington, M.F.C. Camaes y D.J. Dobson; "High temperature, High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions" (NACE-4. 1976), p. 339.
- 12.- R.G. Bates et al; J. Chem. Phys. 1956, 25, 361, 1957, 26, 222.
- 13.- K.S. Pitzer, G. Mayorga, J. Phys. Chem., 1973, 77, 2300.
- 14.- J.P. Gughlin, U.S. Bur. Mines, Bull, 1954, 542.
- 15.- R.G. Bates y U.E. Bowers; J. Res. Natl. Bur. Stand (US), 1954, 53, 283.
- 16.- A.K. Covington, MIA Ferra y R.A. Robinson; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1977, 73, 1721.

29. COMPORTAMIENTO DE ELECTRODOS DE Hg, OHg/OH^- EN SOLUCIONES ACUOSAS ALCALINAS HASTA 460 K.

H. Corti, D. Laría y R. Fernández Prini

Introducción

La información termodinámica de soluciones acuosas, en especial las de electrolitos, en condiciones de alta temperatura y presión resulta fundamental para lograr un conocimiento más acabado de los procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en los circuitos de transferencia térmica utilizados en la mayoría de las plantas generadoras de electricidad.

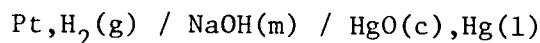
Una de las posibles vías de encarar experimentalmente el estudio termodinámico de soluciones de electrolitos en las condiciones establecidas, consiste en la utilización de celdas galvánicas similares a las empleadas a temperatura ambiente. Tal es el caso del presente trabajo cuyo objetivo básico fue el desarrollo de un electrodo de fácil manejo con vistas a su utilización en el estudio de soluciones alcalinas.

Se escogió el de Hg, HgO/OH^- dado el buen comportamiento demostrado previamente entre 298 K y 363 K¹. En vista de esto y como consecuencia de estudios previos realizados² se encaró el presente trabajo como complemento y extensión de los anteriores, cubriendo un rango más amplio de temperatura y presión y evaluando el comportamiento de los sistemas mediante un arreglo experimental diferente.

Parte Experimental

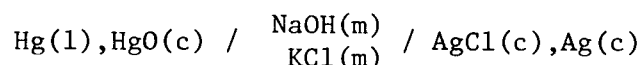
El estudio del comportamiento del electrodo de Hg, HgO/OH^- se llevó a cabo mediante el empleo de las celdas galvánicas presentadas a continuación:

Celda Galvánica (I)



$$E_{\text{I}} = E_{\text{Hg}, \text{HgO}}^{\circ} - \frac{2,3026}{\mathcal{F}} \frac{RT}{\mathcal{F}} \log(K) - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(f_{\text{H}})$$

Celda Galvánica (II)



$$E_{\text{II}} = \underbrace{E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^{\circ} - E_{\text{Hg}, \text{HgO}}^{\circ}}_{E_{\text{II}}^{\circ}} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(\gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{OH}^-})$$

Mediante el conocimiento del valor del potencial $E_{\text{I}}(f_{\text{H}}=1)$ de la celda galvánica (I) corregido a fugacidad unitaria de hidrógeno y del potencial tipo del electrodo de plata-cloruro de plata fue posible hallar un valor del potencial tipo del electrodo de mercurio-óxido mercúrico y del $\log(K_{\text{w}})$ para todo el ámbito de temperaturas barrido en el desarrollo de las experiencias.

La Figura 1 muestra un esquema de la autoclave especialmente diseñada y construida para la realización de las medidas experimentales. Fue confeccionada en acero AISI 316; tenía un diámetro externo de 12 cm y paredes de 3 cm de espesor.

La necesidad de contar con una autoclave de diseño apropiado para el logro de medidas satisfactorias insumió gran parte de los esfuerzos volcados en el trabajo y, en especial, los referidos a los cierres de presión de los pasantes eléctricos de los electrodos. Se construyó un horno-termostato controlado electrónicamente que permitía fijar la temperatura con fluctuaciones no superiores a 0,2 K.

Los electrodos de hidrógeno fueron preparados según las normas convencionales y los de plata-cloruro de plata fueron del tipo térmico-electrolítico³. En uno y otro caso, sólo fueron utilizados electrodos que presentaban discrepancias en sus potenciales no superiores a los 25 μV . Los electrodos de $\text{Hg}, \text{HgO}/\text{OH}^-$ fueron contruidos de manera similar a la descripta en (2).

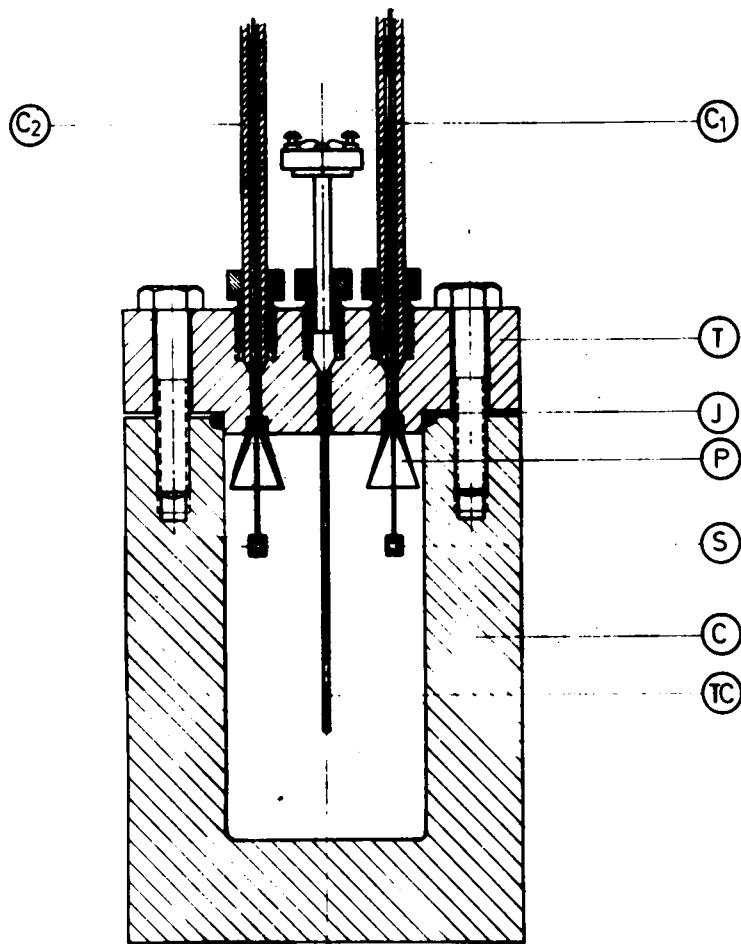


Figura 1

C_1 y C_2 : caños de acero AISI 316; T: tapa de la autoclave; J: junta tipo "delta"; P y S: soportes de electrodos; C: cuerpo de la autoclave; TC: termocupla.

Resultados Experimentales

i) Celda Galvánica (I)

El conocimiento para distintas temperaturas del potencial $E_I(f_H=1)$ permite evaluar las magnitudes termodinámicas de formación del óxido mercurico.

$$\Delta G_I = \Delta G_{f, H_2O}^\circ - \Delta G_{f, HgO}^\circ = -2F E(f_H=1)$$

Así

$$\Delta G_{f, HgO}^\circ = \Delta G_{f, H_2O}^\circ + 2F E_I(f_H=1)$$

Por otro lado

$$\Delta S_{f, \text{HgO}}^{\circ} = \Delta S_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} - 2 \frac{\partial E_I}{\partial T} (f_H=1)$$

La información termodinámica sobre el óxido mercuríco es bastante es casa a temperaturas distintas de la ambiente y puede resumirse en la expresión algebraica para $\Delta G_{f, \text{HgO}}^{\circ}$ que aparece en el Bulletin 542 del U.S. Bureau of Mines⁴⁻⁶.

Sobre la base de los datos obtenidos experimentalmente se calculó un polinomio de ajuste

$$E_I (f_H=1) = 935,79 \text{ mV} + 0,105 \text{ mV K}^{-1} (T-273,15) \log(T-273,15) - 0,534 \text{ mV K}^{-1} \times (T-273,15) \quad (1)$$

En la figura 2 se muestra los valores experimentales de la celda galvánica (I) juntamente con los calculados a partir de la referencia (4). Hasta 348 K existe buena concordancia entre los resultados experimentales y los de la referencia (4). A medida que la temperatura aumenta, también lo hace la discrepancia entre ambos resultados alcanzando a aproximadamente a 4mV a 453K. Esto puede adjudicarse a que los datos de la referencia (4) están basados en resultados experimentales efectuados a temperaturas bien diferentes a las del presente trabajo.

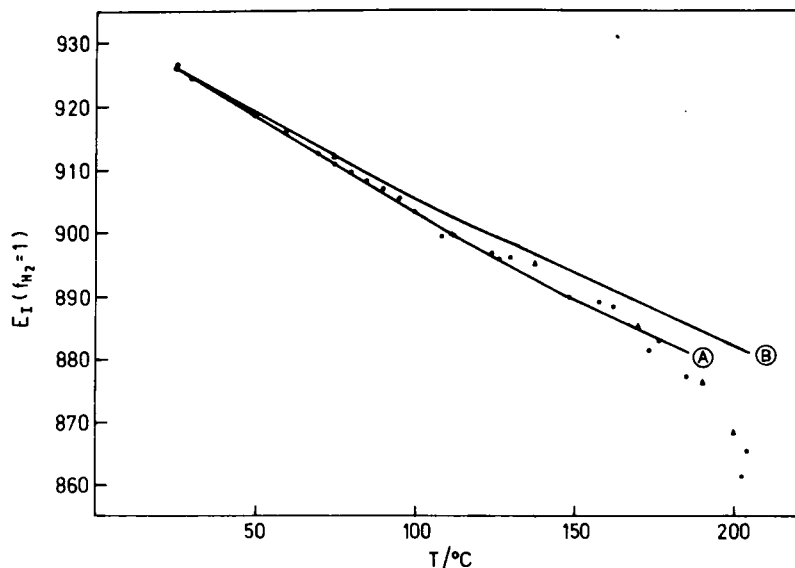


FIGURA 2

(A): ec. (1) (B): Ref. (4).

ii) Celda Galvánica (II)

Se realizaron seis experiencias con concentraciones de electrolito entre 0,1 m y 0,01 m. El conocimiento conjunto de los potenciales hizo posible calcular el valor del potencial tipo del electrodo de mercurio-óxido mercúrico y la energía libre de autodisociación del agua:

$$\log(K_w) = \frac{4}{2,3026 RT} (-E_I(f_H=1) - E_{II}^{\circ} + E_{Ag,AgCl}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln(a_{H_2O}))$$

$$E_{Hg,HgO}^{\circ} = E_{Ag,AgCl}^{\circ} - E_{II}^{\circ}$$

La Figura 3 muestra los valores experimentales obtenidos para esta celda galvánica. Con dichos valores se calculó un nuevo polinomio de ajuste para la realización de los cálculos

$$E_{II}^{\circ} = 109,60 \text{ mV} - 0,150 \text{ mV K}^{-1} (T-273,15) \log(T-273,15) + 0,828 \text{ mV K}^{-1} \times (T-273,15) \quad (2)$$

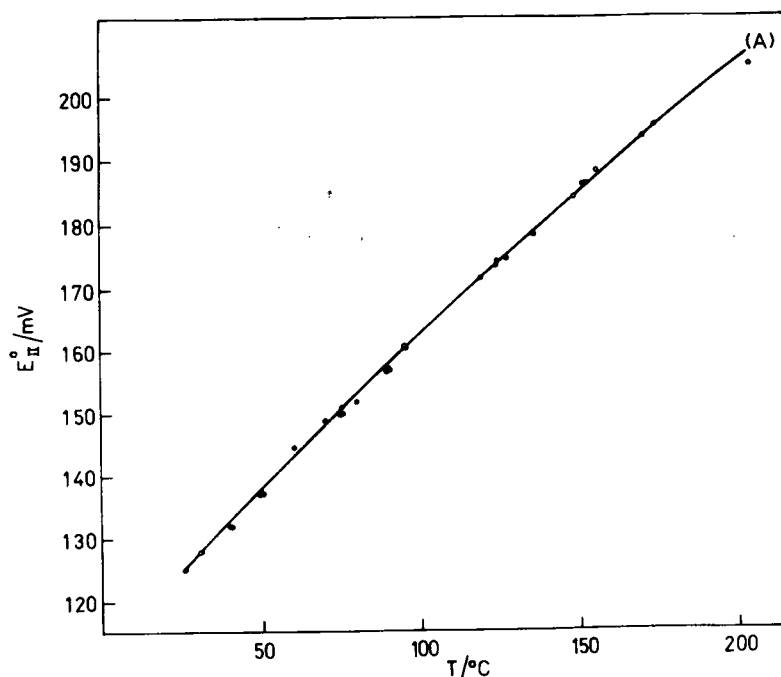


Figura 3

(A): corresponde al polinomio (2)

En la Tabla I se muestran los valores de $E_{Hg,HgO}^{\circ}$ y de $\log(K_w)$

obtenidos a partir de las ecauciones (1) y (2) y de los datos de $E^{\circ}_{\text{Ag,AgCl}}$ ⁷, juntamente con los valores más confiables de $\log(K_w)$ con que se cuenta en la actualidad⁸.

Un análisis de los resultados permite observar el buen acuerdo logrado entre los resultados de las dos últimas columnas. La discrepancia aumenta muy suavemente llegando a 0,1 recién a 453 K. Esta diferencia es comparable y aún menor que las halladas por otros autores mediante otras técnicas experimentales⁹.

TABLA I

T K	$E^{\circ}_{\text{Hg,HgO}}$ mV	$-\log(K_w)$ (exp)	$-\log(K_w)^*$
298,15	97,43	14,008	14,004
323,15	66,20	13,286	13,276
348,15	33,61	12,695	12,712
373,15	-2,49	12,236	12,264
423,15	-81,62	11,574	11,638
453,15	-113,69	11,302	11,397

* Corresponde a la referencia (8)

Conclusiones

Se han llevado a cabo con todo éxito medidas del electrodo de mercurio óxido mercúrico al mismo tiempo que se ha corroborado el buen funcionamiento a alta temperatura de los electrodos de hidrógeno y plata-cloruro de plata en medio alcalino.

De aquí en más se encara la prosecución de las tareas con vistas a lograr un diseño experimental más apropiado para abarcar un intervalo más amplio de temperatura.

- 1.- H.R. Corti, R. Fernández Prini Trans. Faraday Soc. 78, 545 (1982).
- 2.- H.R. Corti, R. Fernández Prini y D.H. Laría. Informe de Actividades Departamento Química de Reactores (1979-1980) p. 99.
- 3.- D. Ives, G. Janz. Reference Electrodes Ed. Academic Press (1961).
- 4.- J. Coughlin. J. Bulletin 542. U.S. Bureau of Mines (1954).
- 5.- T. Bauer, H. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 75, 2217 (1953).
- 6.- G. Taylor, G. Hullet. J. Am. Chem. Soc. 17, 565 (1913).
- 7.- R. Greeley, W. Smith, R. Stoughton, M. Lietzke. J. Phys.Chem. 64, 652 (1960).
- 8.- E. Frank, W. Marshall. 9th Int. Conf. Prop. Steam. Munich (1979).
- 9.- G. Bignold, A. Brewer, B. Hearn. J.C.S. Trans. Farad. Soc. 67, 2419 (1971).

30. EVALUACION CRITICA DE LA SOLUBILIDAD DE GASES
INORGANICOS SIMPLES EN AGUA A ALTA TEMPERATURA.

R. Fernández Prini y R. Crovetto.

Se han estudiado críticamente todos los datos experimentales disponibles en bibliografía de solubilidad de gases nobles, H_2 , N_2 y O_2 en agua a alta temperatura para establecer su dependencia con la temperatura. Se ha elaborado un método de tratamiento de datos que considera el comportamiento no ideal de la fase gaseosa mezcla usando una ecuación de estado con 2^{os} coeficientes de virial. La temperatura máxima de aplicación, para agua como solvente es alrededor de 623 K.

Se ha generado con el, a partir de las distintas fuentes, un conjunto de datos consistentes, con el cual se ha podido establecer la dependencia con la temperatura de las constantes de Henry para cada sistema gas-agua.

El poder contar con una expresión simple para describir el comportamiento de estos sistemas binarios es de gran importancia práctica en el diseño y en la operación de muchos procesos de ingeniería química.

Del análisis de la variación de la solubilidad con la presión, a temperatura constante, surge que no pueden obtenerse volúmenes parciales molares de los solutos confiables salvo algunos casos a temperaturas menores de 373 K.

La dependencia del $\ln k_H^o$ para cada sistema se reproduce, dentro de la precisión experimental, por un polinomio de cuatro coeficientes en potencias de $(\frac{1}{T})$ en el rango de temperaturas entre 273 y 600 K.

Se ha obtenido una ecuación más simple en términos de variables reducidas para todos los sistemas empleando un sólo parámetro ajustable. Es una ecuación muy simple y práctica que predice el comportamiento de todos los sistemas gas-agua estudiados para todo el rango de temperatura dentro del 20%. Este valor es cercano a la dispersión que presentan los puntos del sis-

tema $H_2 - H_2O$ que es el de mayor irreproducibilidad.

La solubilidad de gases en agua a alta temperatura ha sido revisada varias veces últimamente^{1,3}. Ninguno de ellos incluye los últimos datos experimentales ni el comportamiento no ideal de la fase vapor.

El cálculo de las constantes de Henry se realiza obteniendo primero a partir de los datos publicados el conjunto: presión total, temperatura solubilidad a partir del cual se obtienen las constantes de Henry por el método de cálculo descripto⁴. En la Tabla 1 se dan las fuentes consultadas. Las que sólo contuvieran información gráfica no se consideran para el análisis numérico.

TABLA 1
Fuentes de Bibliografía Consultadas

Sistema	Fuente
He- H_2O	W35, P52, S62, G72, P78
Ne- H_2O	P78, C82
Ar- H_2O	P78, C82
Kr- H_2O	P78, C82
Xe- H_2O	S56, P78, C82
H_2 - H_2O	W34, I34, P52, P53, S56, B52
N_2 - H_2O	G31, W33, S34, S51a, P52, O70, S76
O_2 - H_2O	S51, P52, P53a, Z54, S56, B71, B78, C80

En la Tabla 2 se dan los coeficientes del polinomio de ajuste para cada sistema.

TABLA 2

Coeficientes de la Ecuación $\ln (k_H^o/\text{GPa}) = A + \frac{10^3 B}{T/K} + \frac{10^6 C}{(T/K)^2} + \frac{10^9 D}{(Y/K)^3}$									
Sistema	a	b	A	B	C	D	T_M/K	$\ln((k_H^o)_M/\text{GPa})$	σ
He-H ₂ O	13	5	-7.1950	6.0041	-0.9164	0.1617.10 ⁻²	302.6	2.697	0.072
Ne-H ₂ O	12	2	-8.4334	8.3778	-1.9423	0.1245	329.6	2.584	0.024
Ar-H ₂ O	22	2	-10.1928	9.6808	-2.2418	0.1151	365.6	1.870	0.013
Kr-H ₂ O	9	2	-6.6684	6.0225	-1.0342	-2.838.10 ⁻²	380.6	1.478	0.028
Xe-H ₂ O	15	3	-14.5622	13.8663	-3.6512	0.2491	387.5	1.187	0.12
H ₂ -H ₂ O	14	4	-11.9767	12.0615	-3.3332	0.2902	340.4	2.061	0.15
O ₂ -H ₂ O	7	3	-13.7349	13.3569	-3.4760	0.2522	365.5	1.954	0.051
N ₂ -H ₂ O	14	5	-17.2531	17.9056	-5.1346	0.4526	366.7	2.571	0.060

a: Número de puntos incluidos en el estudio de la dependencia con la temperatura de k_H^o .

b: Número de fuentes originales de datos.

La simple ecuación:

$$\ln (k_H^\circ / (k_H^\circ)_M) = - a \left(\frac{T_M}{T} - 1 \right)^2 \quad (1)$$

donde para cada sistema T_M es la temperatura de mínima solubilidad y $(k_H^\circ)_M$ es el correspondiente valor de la constante de Henry (ver Tabla 2).

El mejor valor del parámetro a (de ajuste por cuadrados mínimos) es:

$$a = 10.081$$

y con ese valor la ecuación puede describir todos los datos de solubilidad de 278 a 600 K de los sistemas considerados con una desviación standart en k_H° menor que 20%. En la Figura 1 se compara esta ecuación con la de Himeblau y los valores experimentales correspondientes.

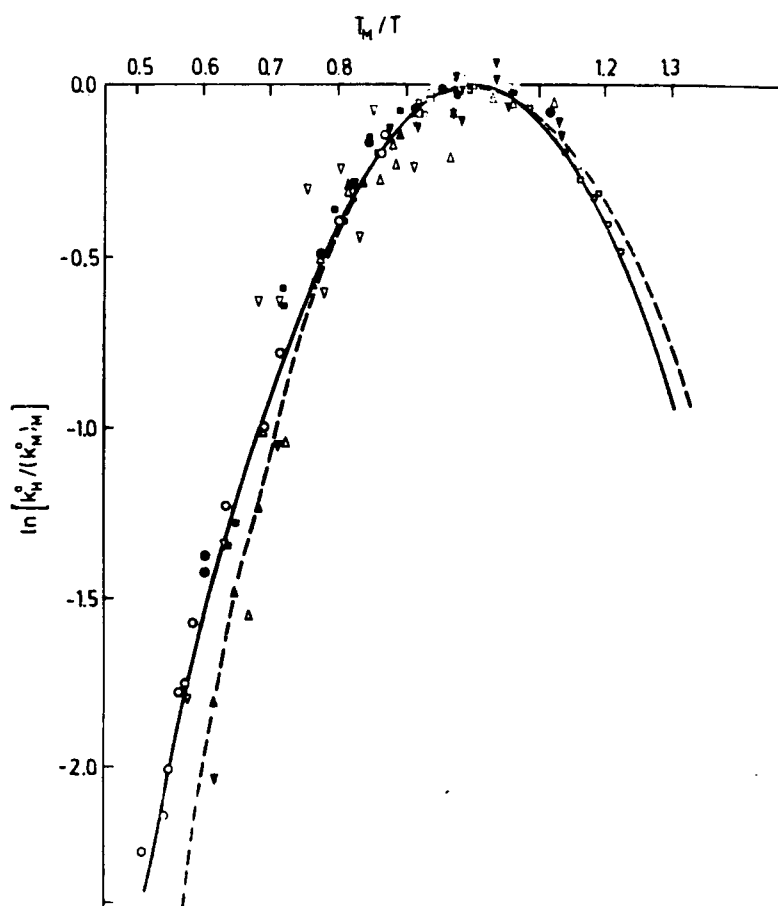


Figura 1

En esta Figura la curva llena representa una gráfica de la ecuación (1), la curva punteada la ecuación generalizada de Himmelblau y O: He, ●:Ne, □Ar, ■Kr, △Xe, ▲O₂, ▼H₂, ▼N₂.

Las posibilidades de predecir la solubilidad en otros sistemas gas-agua con la ecuación (1) están dificultadas por el necesario conocimiento de los parámetros T_M y $(k_H^o)_M$.

- 1.- D.N. Himmelblau; J. Chem. Eng. Data 5, 10 (1960).
- 2.- H.L. Clever y C.H. Han; Thermod. Aq. Syst. Ind. Appl.; Editor S.A. Newman, ACS Symposium Series N° 133 p. 513 (1980).
- 3.- G. Schultze y J.M. Prausnitz; Ind. Eng. Chem. Fund. 20, 175 (1981).
- 4.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas; Anales Asociación Química Argentina, en prensa (1983).
- 5.- R.W. Potter y M.A. Clyne; J. Solut. Chem. 7, 837
- G31.- J.B. Goodman and N.W. Krase. Ind. Eng. Chem., 23 401 (1931).
- W33.- R. Wiebe, V.L. Gaddy and C. Heins, J. Amer. Chem. Soc., 55 947 (1933).
- I34.- B. Ipatieff and B. Teveloromush, J. Gen. Chem., 4 395.
- S34.- A.W. Saddington and N.W. Krase, J. Amer. Chem. Soc., 56 353 (1934).
- W34.- R. Wiebbe and V.L. Gaddy, J. Amer. Chem. Soc., 56 76 (1934).
- W35.- R. Wiebbe and V.L. Gaddy, J. Amer. Chem. Soc., 57 847 (1935).
- S51.- J.N. Smith and D.L. Katz, ORNL-1069 (1951).
- S51a.- S.N. Suciu and W.L. Sibbitt, ANL-4603, Part II (1951).
- B52.- A. Barry, CRCE-501 (1952).
- P52.- H.A. Pray, C.E. Schweikert and B.M. Minnich, Ind. Eng. Chem., 44 1146 (1952).
- P55.- H.A. Pray and E.F. Stephen, B?I-870 (1953).
- P53a.- H.A. Pray and E.F. Stephen. BMI-840 (1955).
- *Z54.- L.M. Zoss, S.N. Suciu and W.L. Sibbitt, Trans. Amer. Soc. Mech.Eng. 76, 69 (1954).

- S56.- E.F. Stephen, N.S. Hatfield, R.S. People and H.A. Pray, BMI-1067 (1956).
 S62.- E.F. Stephen, W.E. Berry and F.W. Fink, BMI-1587 (1962).
 O70.- T.D. O'Sullivan and N.O. Smith, J. Phys. Chem., 74 1460 (1970).
 *B71.- G. Barbery and Y. Bérubé, Ind. Eng. Chem. Fundamen., 10 632 (1971).
 *G72.- G.E. Gardiner and N.O. Smith, J. Phys. Chem., 76 1195 (1972).
 *S76.- L. Smecht, M. Van Hecke and Y. Bérubé, Trans. Soc. Mining Eng.,
 AIME, 260 89 (1976).
 *B78.- A. Broden and R. Simonson. Sven. Papperstind., 81 541 (1978).
 P78.- R. Potter and M.A. Clyne, J. Solut. Chem., 7 837 (1978).
 #C80.- S.D. Cramer, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 19 300 (1980).
 C82.- R. Crovetto, R. Fernández Prini and M.L. Japas, J. Chem. Phys., 76
 1077 (1982).

* Estos autores presentan datos sólo en forma gráfica.

31. ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS A TEMPERATURAS MAYORES QUE LA DE EBU-LLICION NORMAL DEL SOLVENTE.

R. Crovetto, M.L. Japas y R. Fernández Prini.

Introducción

En el estudio de la solubilidad de gases en líquidos a temperaturas y presiones bajas, es normal utilizar para describir el sistema un formulismo termodinámico basado en la ley de Henry. Así se define empíricamente la constante de proporcionalidad entre la presión parcial del gas (p_2) y su solubilidad expresada en fracción molar (x), por,

$$p_2 = \underline{k}_H(T)x \quad (1)$$

donde $\underline{k}_H$ se conoce como la constante de Henry siendo sólo función de la temperatura para un sistema gas-líquido dado.

La expresión (1), aún en condiciones moderadas de presión y temperatura, puede fallar si los solutos gaseosos son muy polares o polarizables, o si se desea extrema precisión en las constantes de Henry y, lo que tal vez sea más importante, que estas sean sólo función de la temperatura. En estos casos deben descontarse las desviaciones de la idealidad en la fase gaseosa.

Se generaliza la ley de Henry definiendo $\underline{k}_H$ con la expresión:

$$f_2 = \underline{k}_H \gamma_2^H(T,x) \cdot x \quad (2)$$

donde f_2 es la fugacidad del soluto gaseoso.

De acuerdo con (2), la constante de Henry refleja los cambios de potencial químico que sufre el soluto ($\Delta\mu_2^\circ$) al pasar del estado tipo de gas ideal a 0,1 MPa al lado de una solución ideal (Henry) de fracción $x=1$. Así resulta,

$$\Delta\mu_2^\circ = RT \cdot \ln(\underline{k}_H) \quad (3)$$

Existen procesos tecnológicos para los que se requiere el conocimiento de la solubilidad de gases en líquidos en un amplio rango de temperaturas superiores a la de ebullición normal del solvente. Esto es especialmente importante para los sistemas que emplean agua a alta temperatura.

En el presente trabajo se analizan y discuten las condiciones necesarias para obtener $k_H(T)$ cuando la presión de vapor del solvente es alta y, por lo tanto, su fracción molar en la fase gaseosa ($l-y$) tiene un valor apreciable. El tratamiento que debe emplearse resulta más complejo cuanto mayor es la presión crítica del solvente, o, dicho de otra manera, cuánto más fuertes sean las interacciones intermoleculares en el solvente puro.

Se centrará la discusión en el solvente agua, aunque el tratamiento es aplicable para cualquier otro líquido.

Tratamiento Termodinámico Completo

En un líquido en equilibrio con su vapor, un aumento de temperatura va acompañado por un incremento exponencial de presión de vapor. Esto provoca un incremento de la densidad de partículas en la fase gaseosa observándose que la desviación de la idealidad del vapor en equilibrio con el líquido, aumenta con la temperatura.

Si ahora consideramos al sistema binario gas-solvente en equilibrio, el aumento de densidad en la fase gaseosa al aumentar la temperatura, produce una mayor desviación de la idealidad del soluto en dicha fase. Tomando al coeficiente de fugacidad, $\phi_2 = (f_2/p_2)$, como un indicador de la no idealidad se observa que su valor difiere de la unidad al aumentar la temperatura. Este hecho afecta menos al cumplimiento de la ecuación (1) que la variación que introduce la no idealidad de la mezcla en la composición de la fase gaseosa. Este efecto que es frecuentemente ignorado en estudios de solubilidad de gases en líquidos a alta temperatura, en los que no se tiene acceso experimental directo a la composición de la fase gaseosa^{1,2}, puede

conducir a errores apreciables en los valores de k_H y en los valores de las cantidades termodinámicas que describen el proceso de disolución y que son calculadas a partir de $k_H(T)$.

El tratamiento termodinámico más general es el siguiente:⁷

Componente 1, solvente:

Fugacidad fase gaseosa: $f_1^G = (1-y_-)P \phi_1(P, T, y_-)$

Fugacidad fase líquida: $f_1^L = \gamma_1^R(T, \underline{x})(1-\underline{x})p_1^\circ \phi_1^\circ(p_1^\circ, T) \cdot \exp \int_{p_1^\circ}^P \frac{v_1^L}{RT} dP$ (4)

γ_1^R es el coeficiente de actividad para un estado de referencia correspondiente a la ley de Raoult, es decir, $\lim_{\underline{x} \rightarrow 0} (\gamma_1^R) = 1$; el factor exponencial que contiene el volumen parcial molar del componente 1 en el líquido (v_1^L) tiene en cuenta la variación de potencial químico del solvente por aumento de presión en el sistema (efecto Poynting). Cuando la fase gaseosa y la líquida están en equilibrio, se tiene,

$$(1-y_-) = \frac{\gamma_1^R(T, \underline{x})(1-\underline{x})p_1^\circ \phi_1^\circ(p_1^\circ, T) \exp \int_{p_1^\circ}^P (v_1^L/RT) dP}{P \phi_1(P, T, y_-)} \quad (5)$$

Componente 2, soluto:

Fugacidad fase gaseosa: $f_2^G = y p \phi_2(P, T, y)$ (6)

Fugacidad fase líquida: $f_2^L = \gamma_2^H(T, \underline{x}) k_H \underline{x} \cdot \exp \int_{p_1^\circ}^P (v_2^L/RT) dP$

donde nuevamente el factor exponencial recoge los efectos de la presión sobre el potencial químico del soluto. De esta forma se definen k_H y γ_2^H como independiantes de P.

En condiciones de equilibrio, se tiene,

$$k_H(T) = \frac{y P \phi_2(P, T, y_-)}{\gamma_2^H \underline{x} \cdot \exp \int_{p_1^\circ}^P (v_2^L/RT) dP} \quad (7)$$

En general, si se trabaja a presiones no muy altas y el soluto es un gas simple, γ_1^R y γ_2^H son prácticamente iguales a la unidad (excepto muy cerca de la temperatura crítica) y v_1^L es generalmente tomado como el volumen molar del solvente puro, y v_2^L como el volumen parcial molar del soluto a dilución infinita.

Procedimientos Experimentales

Teniendo en cuenta las expresiones (5) y (7) que describen termodinámicamente el equilibrio líquido vapor en el sistema gas-solvente, resulta que la forma más sencilla de calcular k_H consistiría en determinar experimentalmente las composiciones en las dos fases de equilibrio. Realizando estas medidas para varios valores de $p_2 = p - p_1$ a cada temperatura, se obtendría k_H por la extrapolación a $p_2 = 0$ del cociente $(y - p\phi_2/x)$. Es decir,

$$k_H = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{y - p\phi_2}{x} \quad (8)$$

La expresión (8) corrige el efecto de las desviaciones de la idealidad con el coeficiente de fugacidad del soluto lo que de todas maneras requiere un conocimiento de la ecuación de estado de la mezcla gaseosa (ver próxima sección). Sin embargo, la corrección por no idealidad de la fase gaseosa involucrada en (8) es relativamente pequeña excepto en condiciones extremas.

La dificultad experimental para efectuar determinaciones en forma simultánea de las composiciones de ambas fases en equilibrio, es muy grande en especial la de la fase gaseosa; observándose en general que los valores obtenidos para y están afectados por grandes errores experimentales. Es por ello que usualmente se modifica, el procedimiento experimental y se utiliza la termodinámica para que, conociendo sólo la composición en la fase líquida, se pueda calcular k_H a través de (5) y (7). Primero supongamos que se realizan medidas de la composición en la fase líquida solamente; pero a varias p_2 y a una misma temperatura. En este caso k_H también puede calcularse por la extrapolación a $p_2 = 0$ que se indica a continuación:

$$k_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left(1 - \frac{p_1^0}{p} \right) \frac{p\phi_2}{x} \quad (9)$$

$I v_1^L$ es generalmente tomado como el volumen molar del solvente puro, y v_2^L como el volumen parcial molar del soluto a dilución infinita.

Procedimientos Experimentales

Teniendo en cuenta las expresiones (5) y (7) que describen termodinámicamente el equilibrio líquido vapor en el sistema gas-solvente, resulta que la forma más sencilla de calcular k_H consistiría en determinar experimentalmente las composiciones en las dos fases de equilibrio. Realizando estas medidas para varios valores de $p_2=p-p_1$ a cada temperatura, se obtendría k_H por la extrapolación a $p_2=0$ del cociente $(y_P \phi_2/x)$. Es decir,

$$k_H = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{y_P \phi_2}{x} \quad (8)$$

La expresión (8) corrige el efecto de las desviaciones de la idealidad con el coeficiente de fugacidad del soluto lo que de todas maneras requiere un conocimiento de la ecuación de estado de la mezcla gaseosa (ver próxima sección). Sin embargo, la corrección por no idealidad de la fase gaseosa involucrada en (8) es relativamente pequeña excepto en condiciones extremas.

La dificultad experimental para efectuar determinaciones en forma simultánea de las composiciones de ambas fases en equilibrio, es muy grande en especial la de la fase gaseosa; observándose en general que los valores obtenidos para y están afectados por grandes errores experimentales. Es por ello que usualmente se modifica, el procedimiento experimental y se utiliza la termodinámica para que, conociendo sólo la composición en la fase líquida, se pueda calcular k_H a través de (5) y (7). Primero supongamos que se realizan medidas de la composición en la fase líquida solamente; pero a varias p_2 y a una misma temperatura. En este caso k_H también puede calcularse por la extrapolación a $p_2=0$ que se indica a continuación:

$$k_H = \lim_{x \rightarrow 0} \left(1 - \frac{p_1^0}{p} \right) \frac{P \phi_2}{x} \quad (9)$$

La equilibración del gas con la solución es lenta y la realización de varias medidas de solubilidad a la misma temperatura implica mantener una termostatación rigurosa a alta temperatura durante un período prolongado, lo que resulta experimentalmente difícil. Además para usar satisfactoriamente la expresión (8) se requieren condiciones experimentales que mantengan (ϕ_1^o/ϕ_1) cercano a la unidad para poder extrapolar con precisión. Por lo tanto es común que se realice una sola medida de $\underline{x}$ a cada temperatura. Es evidente que en este caso la presión p_2 deberá ser lo menor posible³.

Si se elige como ecuación de estado desarrollo del virial, por ejemplo,

$$\underline{z} = 1 + B(T, \underline{y}) \xi, \quad (10)$$

$$B(T, \underline{y}) = (1-\underline{y})^2 B_{11} + 2\underline{y}(1-\underline{y})B_{12} + \underline{y}^2 B_{22}$$

donde la variable ξ , puede ser tanto $(1/V)$ como (P/RT) , se puede proceder al cálculo de las desviaciones de la idealidad.

En el caso de sistemas binarios compuestos por agua y por un gas molecularmente sencillo y no polar, el desempeño de la ecuación (10) en términos de ambas variables independientes puede evaluarse analizando como describen estas dos ecuaciones el valor experimental de $\underline{z}$ para el H_2O pura. Para aguas con valores de $B_{H_2O}(T)$ dados por McLaurin y Kell⁴, y usando la expresión (10) en términos de p la diferencia entre $\underline{z}$ de la curva de equilibrio experimental y el calculado es de un 5% a 523 K, mientras que la expresión (10) en términos de $1/V$ alcanza tal nivel de desviación solamente a los 623 K.

El coeficiente de fugacidad en términos de la inversa del volumen molar gaseoso, es

$$\phi_i = \exp \{ 2(\underline{y}_i B_{ii} + (1-\underline{y}_i) B_{12}) / V \} / \underline{z} \quad (11)$$

Donde B_{ii} representa los segundos coeficientes de virial de los componentes puros, y B_{12} el coeficiente de virial de mezcla.

En la Tabla I se ilustran los resultados de cálculos para las mezclas de H_2O y gases simples no polares correspondientes a condiciones en que se determinó experimentalmente la solubilidad de dichos gases en agua. Los B_{12} se calcularon³ siguiendo el método descrito por Rigby y col.⁶ que involucra la aplicación de reglas de combinación a los parámetros del potencial intermolecular de Kihara de los componentes puros.

TABLA I

Efectos de las Desviaciones de la Idealidad sobre la Composición de la Fase Gaseosa para Sistemas gas-agua.

Sistema	T K	Δ_{12} $cm^3 mol^{-1}$	B_{11} $cm^3 mol^{-1}$	y	%y
Ne- H_2O	388,9	-372,2	-379,5	0,9198	0,2
	543,2	-138,1	-133,5	0,2894	12,7
Ar- H_2O	397,3	-324,4	-353,3	0,9021	0,4
	468,0	-191,2	-209,3	0,6504	3,1
	568,4	-107,4	-116,8	0,1369	20,9
Xe- H_2O	364,1	-453,9	-478,4	0,9646	0,1
	476,3	-188,5	-139,0	0,2759	6,5
CH ₄ - H_2O	388,4	-342,0	-381,1	0,9166	0,4
	430,6	-240,6	-271,9	0,7147	1,6
	518,3	-134,2	-153,3	0,3875	9,4

$$\Delta_{12} = (B_{11} + B_{22} - 2B_{12})$$

La Tabla I muestra claramente que en estos casos la regla de Lewis y Randall lejos de cumplirse puede inducir a gran error en el valor de k_H , puesto que Δ_{12} tiene un valor más cercano a B_{11} que a cero. En la

quinta columna de la Tabla se dan los valores de la fracción molar en la fase gaseosa en equilibrio con la solución para las condiciones correspondientes a las utilizadas en las medidas que figuran en el estudio de solubilidad de gases de referencia³, en el cual las presiones totales eran unos 2 MPa mayores que p_1° . Los valores de y se calcularon con las ecuaciones (7) y (11) y, en la última columna de la Tabla se dan las diferencias porcentuales entre estos valores y los obtenidos con la ecuación de Dalton. ($y=(p-p^\circ)/P$).

Se observa en la Tabla I que las correcciones por no idealidad en la fase gaseosa son significativas desde aproximadamente 420 K:

En base al más satisfactorio desempeño de (10) con $\xi=1/V$ se recomienda un procedimiento de cálculo de k_H para el que se adoptó esta ecuación de estado para la fase gaseosa y, en consecuencia, la expresión (11) para los coeficientes de fugacidad de los componentes. Se estima que esta expresión permite calcular el valor de la constante de Henry dentro de un 5% hasta 623 K.

Magnitudes Termodinámicas del Proceso de Solubilidad de Gases

Desde el punto de vista fisicoquímico es importante poder determinar las magnitudes termodinámicas que caracterizan el proceso de disolución de gases a través de los valores de k_H en función de la temperatura. Sin embargo, esta información se ve dificultada en el caso de líquidos a alta presión de vapor, porque al aumentar la temperatura del sistema, la presión aumenta considerablemente debido a que el solvente está en equilibrio con su vapor.

Para una propiedad en el estado tipo $X^\circ(T,P)$, se tiene en general:

$$\frac{dX^\circ(T,P)}{dT} = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (12)$$

Y si $(dP/dT)=(dp_1^\circ/dT)$, resultan las siguientes expresiones para las propiedades termodinámicas de mayor interés:

$$\frac{d(\Delta\mu_2^\circ/T)}{d(1/T)} = \Delta H_2^\circ - v_2^{L,\circ} T \frac{dp_1^\circ}{dT} \quad (13)$$

$$\frac{d\Delta\mu_2^\circ}{dT} = -\Delta S_2^\circ + v_2^{L,\circ} \frac{dp_1^\circ}{dT} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left\{ \frac{d(\Delta\mu_2^\circ/T)}{d(1/T)} \right\} = & \Delta C_{p2}^\circ + \left\{ \left(\frac{\partial \Delta H_2^\circ}{\partial p} \right)_T - v_2^{L,\circ} - T \left(\frac{\partial v_2^{L,\circ}}{\partial T} \right)_p \right\} \cdot \frac{dp_1^\circ}{dT} - \\ & - T \left(\frac{\partial v_2^{L,\circ}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp_1^\circ}{dT} \right)^2 - v_2^{L,\circ} T \cdot \frac{d^2 p_1^\circ}{dT^2} \end{aligned} \quad (15)$$

Las correcciones necesarias dependen de cada caso en particular. Si se supone $v_2^{L,\circ} \approx 50 \text{ cc/mol}^{-1}$, resulta ΔH_2° de 3 a 5 KJ. mol^{-1} más positivo. La expresión (16) da un valor de 4 a 6 Kg. $\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ más negativo de ΔS_2° . Los valores de la corrección para ΔC_{p2}° son más difíciles de estimar porque no se conocen los valores para los coeficientes diferenciales que aparecen en (15); para las correcciones en las propiedades termodinámicas se reflejan a 600 K. Nuevamente puede decirse que estas correcciones son mucho más notables para el caso del H_2O debido a que el término (dp_1°/dT) es grande para este líquido.

En conclusión la ley de Henry se cumple de forma más natural cuanto más asimétrico es el sistema binario gas-solvente estudiado. Es decir, cuanto menor la fracción molar del solvente en la fase gaseosa y cuanto menor la fracción molar del gas en la fase líquida. El estudio de solubilidad de gases en líquidos se aleja del tratamiento sencillo basado en la ley de Henry, cuando la temperatura del sistema supera la temperatura normal de ebullición del sol-

vente. En estas condiciones la asimetría entre las fases en equilibrio se pierde y la no idealidad de la fase gaseosa dificulta la evaluación de la constante de Henry. Un análisis termodinámico completo permite recomendar un procedimiento de cálculo que conserva la precisión experimental en el valor calculado para k_H utilizando ecuaciones de estado para la fase gaseosa con segundos coeficientes de virial. Se estima que para soluciones acuosas se pueden calcular valores de k_H con el procedimiento recomendado dentro de 5% hasta 620 K y que las cantidades termodinámicas de disolución no están afectadas por la variación de presión en el sistema hasta superar los 520 K.

- 1.- R.W. Potter y M.A. Clyne, J. Solut. Chem., 7 837 (1978).
- 2.- D.M. Himmelblau, J. Phys. Chem., 63 1803 (1959); J. Chem. Eng. Data, 5 10 (1960).
- 3.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M. L. Japas, J. Chem. Phys., 76 1077 (1982).
- 4.- G.E. McLaurin y G.S. Kell, Water and Steam Conference (Munich, 1979).
- 5.- M. Losonezy, J.W. Moskowitz y F.M. Stillinger, J. Chem. Phys., 59 2164 (1973).
- 6.- M. Rigby, J.P. O'Connell y J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8 460 (1969).
- 7.- P.M. Cukor, J.M. Prausnitz; J. Phys. Chem. 76 598 (1972).

32. CONTRIBUCION DEL TERMINO DE FORMACION DE CAVIDAD (ESFERA RIGIDA) A LA SOLUBILIDAD DE GASES SIMPLES EN AGUA

R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas

Las teorías basadas en la Mecánica Estadística han resultado muy exitosas para describir la solubilidad de gases simples en líquidos¹⁻⁴. Estas son efectivas aun para explicar las propiedades de gases en solución acuosa en condiciones ambientes^{1,5,6}, a pesar del papel preponderante de la correlación orientacional intermolecular en dicho medio.

La variación de potencial químico debida a la disolución de gas (dilución infinita) a partir de gas ideal, ($\Delta\mu_2^\circ$), puede expresarse como

$$\Delta\mu_2^\circ = \Delta\mu_2^{\text{id}} + \Delta\mu_2^{\text{cav}} + \Delta\mu_2^{\text{at}} \quad (1)$$

Los tres términos representan cambios de potencial químico debidos a: cambios de densidad en un gas ideal, formación de cavidad e interacción atractiva soluto-solvente. El término de cavidad también resulta de importancia en la contribución no electrostática a las propiedades termodinámicas de la solvatación iónica⁷.

El término $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$ está dado por

$$\Delta\mu_2^{\text{cav}} / kT = f_1(\eta_1, d_1, d_2) + f_2(\eta_1, d_1, d_2) + \left(\frac{\pi}{6}\right) d_2^3 P \quad (2)$$

donde $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d_1^3$ es la fracción de empaquetamiento del solvente con densidad ρ y d_1 son los valores de los diámetros equivalentes de esfera rígida. Los términos f_i en (2) tienen en cuenta el reordenamiento de las partículas de solvente en la superficie de las partículas de soluto cuando éste se introduce en el líquido. El último término en (2) representa el trabajo mecánico para crear un agujero para el soluto.

El término $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$ suele calcularse empleando ecuaciones de estado

para fluidos de esfera rígida^{8,9}, según las cuales P es la presión del fluido de referencia de esferas rígidas. Otro tratamiento muy utilizado es el de partículas escalada (SPT)¹⁰ según el cual P es la presión real sobre la solución. Las diferencias entre ambos tipos de tratamiento en f_1 y f_2 no son importantes.

Debido a la alta fracción de empaquetamiento en los líquidos la presión de esferas rígidas es mucho mayor que la real (v.gr., 405 y 784 MPa para fluidos de esferas rígidas equivalentes a benceno y agua respectivamente a 298K). Para soluciones acuosas de gases simples, el último término de (2) interpretando P como la presión de un fluido de esferas rígidas resulta un 60% del total, mientras que es prácticamente nulo si se usa la presión real sobre la solución. A su vez esta diferencia afectará los valores de los parámetros intermoleculares utilizados para explicar los datos de solubilidad de gases^{1,5,11}.

La reciente teoría semiempírica de Pratt y Chandler puede emplearse para dirimir esta diferencia de interpretación en las expresiones teóricas de $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$. Esta teoría semiempírica utiliza valores experimentales de la función de distribución radial del agua pura¹³ y en base a ella puede calcular la función de distribución radial del agua alrededor de una partícula de gas y en consecuencia el $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$. Los valores de $\Delta\mu_2^{\text{cav}}/kT$ calculados empleando Carnahan-Starling⁹, SPT y Pratt-Chandler para tres temperaturas se ilustran en la Figura 1. De acuerdo con ella los valores de Pratt y Chandler están muy de acuerdo con los de Carnahan-Starling hasta 373 K. A 473 K la teoría semiempírica da decididamente valores menores que las teorías de perturbaciones, aunque aún son más cercanos que los determinados con SPT.

De análisis previos de solubilidad de gases en agua, se había obtenido un valor de 85,3 K para la energía intermolecular agua-agua utilizando SPT para $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$, mientras que Rigby, O'Connell y Prausnitz¹⁴ obtuvieron 170 K a partir de medidas en mezclas gaseosas de gas no polar-agua. Nuestros cálculos utilizando la ecuación de Percus-Yevich⁸ para $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$ dan 217 K y con Pratt y Chan-

der para $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$ obtuvimos 150 K. Ambos valores son más razonables que el establecido anteriormente.

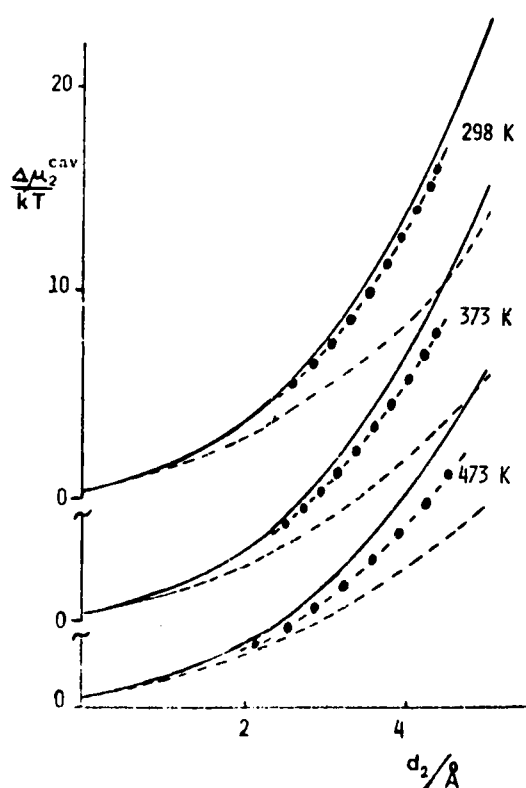


Figura 1.- Representación de $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$ en función del diámetro de la partícula hésped a distintas temperaturas. — Carnahan-Starling, ---- SPT, - - - Pratt-Chandler.

En conclusión, para soluciones acuosas SPT subestima el término de cavidad, mientras que parece establecida la adecuación de las ecuaciones de esfera rígida para $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$. Debido a su peso, el término de presión en (2) no puede

despreciarse; su influencia puede ser aún más importante en propiedades termodinámicas del proceso de disolución distintas de $\Delta\mu_2^\circ$.

- 1.- R. Pierotti, J. Phys Chem., 67 (1963) 1840; 69 (1965) 281.
- 2.- N.S. Snider and T.M. Herrington, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2248.
- 3.- R.O. Neff and D.A. McQuarrie, J. Phys. Chem., 77 (1973) 413.
- 4.- R. Crovetto, R. Fernández-Prini and M.L. Japas, J. Chem. Phys., 76 (1982) 1077.
- 5.- E. Wilhelm, R. Battino and R.J. Wilcock, Chem. Rev., 77 (1977) 219.
- 6.- M. Lucas, J. Phys. Chem., 80 (1976) 359.
- 7.- U. Sen, J. Chem. Soc. Faraday I, 77 (1981) 2883 M.H. Abraham and A. Naezadeh, Canad. J. Chem., 57 (1979) 71.
- 8.- J.K. Percus and G.J. Yevick, Phys. Rev., 110 (1958) 1.
- 9.- N.F. Carnahan and K.E. Starling, J. Chem. Phys., 51 (1969) 635.
- 10.- H. Riess, H.L. Frisch and J.L. Lebowits, J. Chem. Phys., 31 (1959) 369; H. Riess, H.L. Frisch, E. Helfand and J.L. Lebowitz, J. Chem. Phys., 32 (1960) 119.
- 11.- E. Wilhelm and R. Battino, J. Chem. Phys., 55 (1971) 4012.
- 12.- L.R. Pratt and D. Chandler, J. Chem. Phys., 67 (1977) 3683.
- 13.- A.H. Narten and D. Levy, J. Chem. Phys., 55 (1971) 2263.
- 14.- M. Rigby, J.P. O'Connell and J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundamen., 8 (1969) 460.
- 15.- R. Crovetto, R. Fernández-Prini and M.L. Japas, to be published.

33. SOLUBILIDAD DE H_2 Y N_2 EN AGUA EN UN AMPLIO RANGO DE TEMPERATURAS. I. DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.

J.L. Alvarez, R. Crovetto y R. Fernández Prini

Introducción

El estudio de la solubilidad de gases en agua y su dependencia con la temperatura, es de gran importancia no sólo a nivel teórico, sino también a nivel tecnológico y en particular en circuitos primarios, secundarios y en algunos casos sistemas auxiliares de reactores de agua presurizada. La solubilidad de gases nobles en H_2O y D_2O en el rango entre 300 y 600 K, ha sido ya objeto de estudio^{1,2}. Dentro de los gases apolares, resultan de gran interés el O_2 , N_2 y el H_2 , debido a su gran importancia práctica.

En la comparación de los datos experimentales de solubilidad de N_2 en agua³⁻⁷ y de H_2 en agua³⁻⁸⁻¹⁰, no se observa concordancia entre los resultados de diferentes autores. Debido a la necesidad de resultados experimentales precisos que permitan el cálculo de propiedades termodinámicas de disolución en un amplio rango de temperaturas, es que se encara el desarrollo de un arreglo experimental con este propósito.

Dado el interés que revisten estos gases diatómicos, resulta muy conveniente el desarrollo de un sistema de cálculo termodinámico que considere la no idealidad de estos sistemas en la fase gaseosa, y que posibilite extender el tratamiento a temperaturas aún mayores que las que permite el sistema ya implementado para el estudio de solubilidad de gases nobles¹.

Experimental

El método experimental es, básicamente, el ya utilizado para la determinación de solubilidad de gases nobles en agua^{1,2}. En él la celda de acero inoxidable (Figura (1)), se mantiene en agitación para garantizar el equi-

librio entre las fases y se la termostatiza a $\pm 0,1$ K, durante la equilibración.

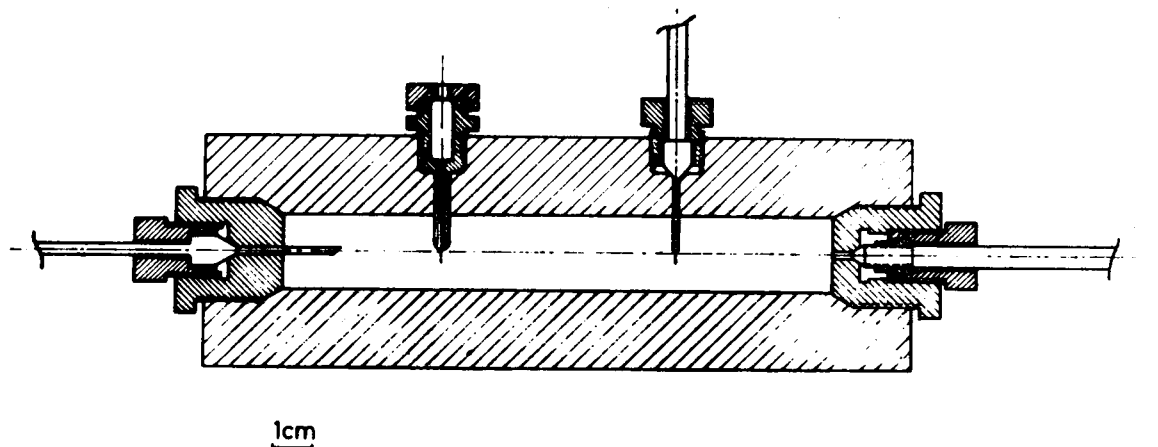


FIGURA 1
Celda de Acero Inoxidable

Sobre la celda original, se efectuaron reemplazos de algunas de sus partes, como tuercas, caños y llaves. Como resultado de éstos, se alteró el perfil térmico de la misma, pudiéndose comprobar luego, la existencia de gradientes de temperatura en su interior. Los resultados del estudio de estos gradientes, mostraron que la mínima temperatura, se localizaba en la cola de la celda de equilibración. Para subsanar este inconveniente, se incluyeron dos resistencias de calefacción: una de ellas colocada en la parte inferior de la celda y que entrega una potencia fija para cada temperatura, y la otra arrollada sobre el resto de la celda y que es operada a través de un control de temperatura de sensibilidad adecuada. La celda posee, además, dos sensores internos de temperatura y un sistema tomamuestra de la fase lí-

quida.

Para comprobar la no existencia de gradientes térmicos, se efectuaron medidas de la presión de vapor de agua a distintas temperaturas dentro del intervalo de trabajo. Los valores obtenidos, estuvieron dentro del error de lectura de los manómetros (0,2% de fondo de escala), y se constató su constancia para distintas posiciones de la celda.

La celda de equilibración se encuentra conectada a un sistema manométrico (Figura 2) a través de un capilar de acero flexible. Dicho sistema se encuentra lleno de agua, para reducir los volúmenes muertos, y posee un tornillo para ajuste de la presión a valores cercanos al del interior de la celda, para evitar desplazamientos desde o hacia la celda en el momento de apertura de la llave de conexión del sistema a la celda.

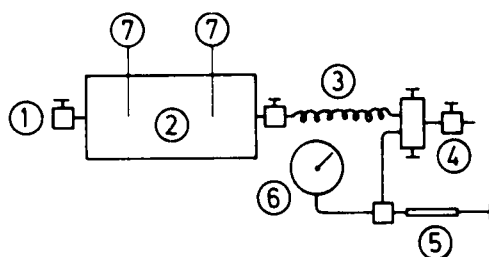


FIGURA 2

Esquema del sistema equilibración, medida de temperatura y presión de equilibrio.

- 1.- Valvula de muestreo
- 2.- Celda de acero inoxidable
- 3.- Capilar flexible de acero inoxidable
- 4.- Valvula para carga de gas
- 5.- Tornillo para ajuste de presión
- 6.- Manómetro
- 7.- Termocuplas

Una vez asegurada la equilibración (aproximadamente 20 horas de agitación), se procede a la toma de muestra. Para esta operación la celda se coloca en posición vertical y se toma una muestra de la fase líquida en una celda tomamuestras (Figura 3) de vidrio, de volumen conocido, previamente evacuada.

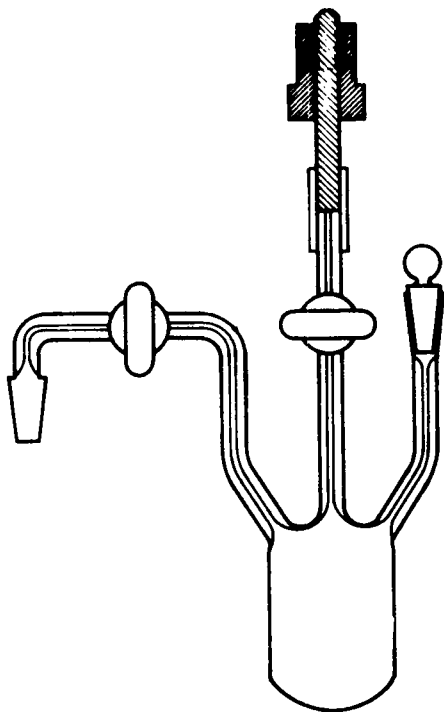


FIGURA 3
Celda Tomamuestras

El solvente, es luego congelado y descongelado sucesivamente, de manera de asegurar su completo desgasado. La celda tomamuestras es entonces conectada a un manómetro de silicona (DOW 200/50, $\rho = 0,9555 \text{ gr/cm}^3$ a 293 K), el sistema manométrico es desgasado y la celda tomamuestras es termostatizada. La longitud de los tubos que conectan las llaves al cuerpo del tomamuestras (Figura 3) es tal que permita que éste último quede sumergido entre 2 y

3 cm por debajo del nivel del baño termostático. Una vez termostatizado el tomamuestras, se efectúa la medida de la presión del sistema, registrando la diferencia de altura entre las ramas del manómetro, por medio de un catetómetro. El volumen libre del manómetro es previamente medido, en función de la altura de silicona en las ramas, de manera que el volumen total ocupado por el gas es conocido con un error menor que el 0,1%.

Como baño termostático, se utiliza nitrógeno líquido (temperatura normal de ebullición: 77, 15 K; presión de vapor de agua despreciable) o cloroformo en su punto de fusión (temperatura de fusión 209,65 K; debe descontarse la presión de vapor de agua).

La diferencia de altura entre las ramas del manómetro es tal, que haga el error de medida de presión menor que el 1% y que, en el otro sentido, no supere los 450 mm. Para hacer esto posible, dentro del ámbito de solubilidades en el rango de 340 K, hasta las cercanías del punto crítico del agua, se debe hacer una correcta elección de la cantidad muestra a tomar, el baño a utilizar y tomamuestras de volumen adecuado para cada intervalo.

- 1.- R. Crovetto, R. Fernández Prini, M.L. Japas; J. Chem Phys. 76, (2) 1077 (1982).
- 2.- R. Crovetto, R. Fernández Prini; Memorias 1979-1980.
- 3.- H.A. Pray, C.E. Schweikert and B.M. Minnich; Ind. Eng. Chem. 44, 1146 (1952)
- 4.- J.B. Goodman and N.W. Krase; Ind. Eng. Chem. 23, 401, (1931).
- 5.- A.W. Saddington and N.W. Krase; J. Amer. Chem. Soc., 56, 353 (1934).
- 6.- T.D. O'Sullivan and N.O. Smith; J. Phys. Chem. 74, 1460 (1970).
- 7.- R. Wiebe, V.L. Gaddy and C. Heins; J. Amer. Chem. Soc. 55, 947 (1933).
- 8.- B. Ipatieff and B. Teveloromuch; J. Gen. Chem. 4, 395 (1934).
- 9.- E.F. Stephan, N.S. Hatfield, R.S. Peoples and H.A. Pray, B. M1-1067 (1956).
- 10.- R. Wiebe and V.L. Gabby; J. Amer. Chem. Soc. 56, 76 (1934).

34. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS A PRESIONES BAJAS

N. Gentili, R. Crovetto y R. Fernández Prini

Se ha montado un sistema que permite la determinación de la solubilidad de gases en líquidos a presiones menores que una atmósfera.

La celda empleada ha sido construída en vidrio y en la Figura I puede verse un esquema de la misma. La parte señalada con (1) corres-

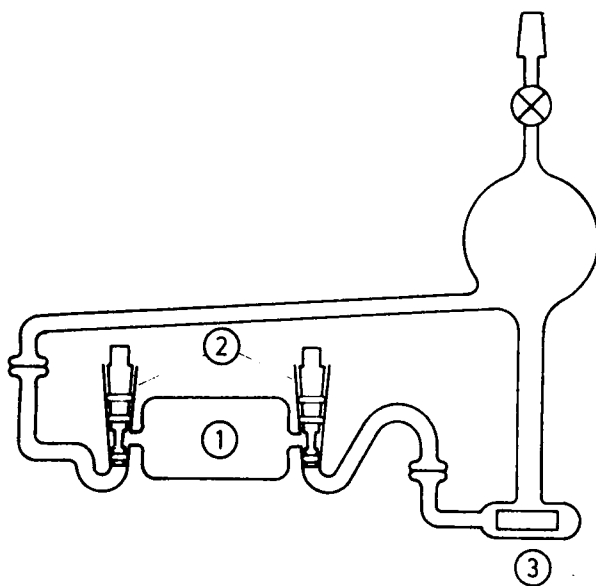


FIGURA 1
Esquema de la celda

ponde al tomamuestra que tiene un volumen del orden de 200 cm^3 , calibrado con una incertidumbre menor que 0,1%. La celda se llena con el líquido

previamente desgasado, hasta un nivel que permita la circulación del líquido por todo el sistema mediante una bomba (3). Luego se coloca una presión conocida de gas y se termostatiza todo el sistema. Durante la etapa de equilibración, se asegura la renovación del líquido en la zona de contacto con el gas por la circulación constante producida por la bomba magnética. Un manómetro de mercurio, conectado al esmeril (4), permite conocer la presión del sistema durante esta etapa. Una vez alcanzado el equilibrio esta presión debe permanecer constante. En ese instante, se cierran las llaves (2) que aíslan la muestra del líquido a analizar. El mazo de estas llaves es de acero inoxidable con cierres de O-ring.

Para proceder al análisis de la muestra, se desmonta el tomamuestra del resto del sistema y se lo coloca en una línea destinada a tal fin. El sistema de análisis (Figura II) es evacuado, y el líquido a analizar, se lo hace pasar lentamente, desde el tomamuestra (1) al recipiente (2), desplazándolo con mercurio. Durante esta operación, se forma una película de líquido en la pared del recipiente (2), lo que acelera el desgasado del mismo. La llave que comunica los recipientes (2) y (3) se mantiene abierta durante este proceso. Luego, cerrando esta llave se comprime, con mercurio, el gas contenido en el recipiente (3) enviándolo a la bureta de gases (4). Esta consta de cuatro recipientes esféricos sucesivos de volumen conocidos, lo que posibilita, comprimir el gas a un volumen tal que su presión pueda ser medida por medio del manómetro (5) con una precisión mayor que 0.1%. Aislando la bureta de gases, por medio de la llave que la comunica con (3), se retira el mercurio de (3). Se abre la llave que comunica (2) con (3) y se repite la operación de compresión del gas y lectura de presión, hasta que en sucesivas operaciones no se observe aumento de la presión del sistema. Durante esta etapa de análisis, el líquido es agitado magnéticamente, para facilitar el desgasado.

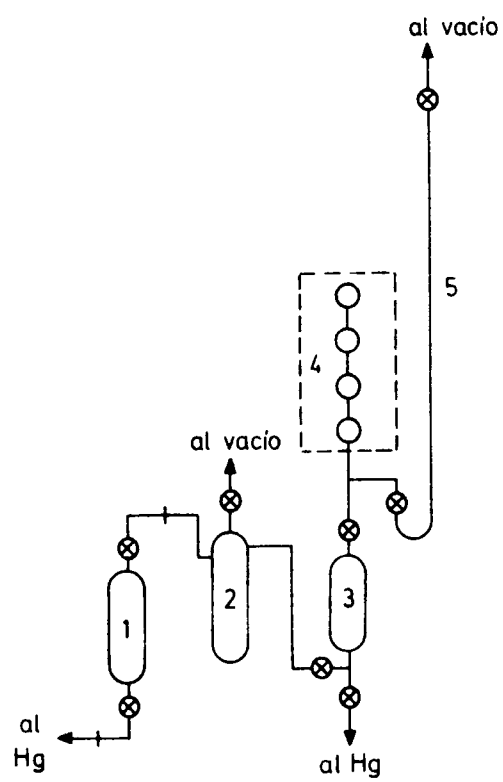


FIGURA II
Sistema de Análisis

35. DISTRIBUCION DE GASES EN H_2O Y EN D_2O EN EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A DISTINTAS TEMPERATURAS

R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas

En esta comunicación se realiza la evaluación final de un estudio experimental de solubilidades de gases en agua liviana y en agua pesada a alta temperatura. Los antecedentes de este trabajo y la descripción de la parte experimental fueron el objeto de comunicaciones anteriores^{1,2}. El estudio surgió como necesidad ante la carencia de datos en la literatura que permitieran conocer la solubilidad de gases inertes en las condiciones de presión y temperatura correspondientes a circuito primario; valores que se precisaban para evaluar la operación de algunos sistemas auxiliares de Centrales Nucleares^{3,4}, tales como desgasificador, presurizador, sistemas de localización de elementos combustibles fallados, etc.

En esta comunicación se analizan los resultados obtenidos y muy especialmente las dificultades para describir termodinámicamente el sistema gas-solución a alta temperatura. El procedimiento que se describe es aplicable a otros casos de equilibrios líquido-vapor en sistemas binarios.

La solubilidad de gases no reactivos en líquidos es frecuentemente expresada por la ley de Henry:

$$p_2 = k_H \cdot x \quad (1)$$

la que vincula la fracción molar de gas disuelto (x) con la presión parcial del gas a través de la constante de Henry, k_H . Sin embargo, a altas temperaturas, debido a que la presión de vapor del solvente (p°) es muy alta, hay fuertes desviaciones de la idealidad en la fase gaseosa. Esto implica que p_2 debe reemplazarse en (1) por la fugacidad f_2 , pero además la no idealidad se manifiesta en modificaciones de la composición de la fase gaseosa respecto a la calculada con la ley de Dalton: $p - p_1^g = y \cdot P$ (P = presión total, y = fracción molar de soluto en la fase gaseosa). En muy pocos casos y se determina experimentalmente porque resulta muy dificultoso. Cuando se determinan experimen-

talmente las solubilidades de gases en líquido y la presión total del sistema, es necesario utilizar un tratamiento termodinámico completo. Las expresiones que describen correctamente estos equilibrios son:

Componente 1. $f_1^G = f_1^L$

$$(1-y)P\phi_1(T,P,y) = (1-x)\phi_1^o(P,T)p_1^o(T)\exp\int_{p_1^o}^P \frac{v_1^L}{RT} dp \quad (2)$$

Componente 2. $f_2^G = f_2^L$

$$yP\phi_2(P,T,y) = k_H(T)x \exp\int_{p_1^o}^P \frac{v_2^L}{RT} dP \quad (3)$$

de donde

$$k_H = \frac{yP\phi_2(P,T,y)}{x \cdot \exp\int_{p_1^o}^P \frac{v_2^L}{RT} dP} \quad (4)$$

Para calcular k_H a partir de (4), es necesario conocer y a partir de (2). Para ello es necesario tener la ecuación de estado de la mezcla gaseosa (agua-gas) para poder calcular ϕ_2 y ϕ_1 , los coeficientes de fugacidad.

Una ecuación de estado satisfactoria para el cálculo de k_H , es la ecuación del virial en su expresión más sencilla:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_M(T)}{V} \quad (5)$$

donde el segundo coeficiente de virial de la mezcla gaseosa, $B_M(T)$, debe ser calculado de forma bastante elaborada⁵. La aplicabilidad de esta correlación

se puede estimar en base a los datos del factor de compresibilidad del agua pura en función de la temperatura que se dan en la Figura 1. Puede observarse que la ecuación (5) es capaz de representar el factor de compresibilidad del agua pura hasta 620 K con desviaciones menores del 5%.

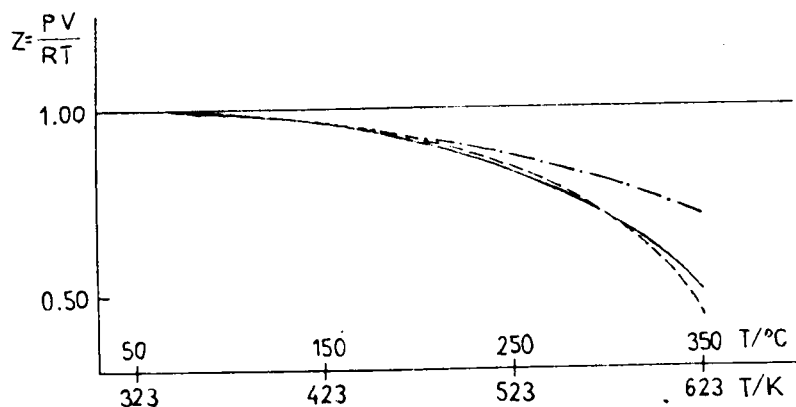


FIGURA 1

Factor de compresibilidad del vapor de agua en función de la temperatura. Curva de saturación. — valores experimentales; -.-. ecuación de virial en potencias de p ; ---- ecuación de virial en potencias de $1/v$.

Con las ecuaciones (2), (4) y (5) se puede calcular la constante de Henry por un procedimiento de cálculo iterativo.

Los resultados obtenidos para k_H para gases nobles, metano y etano en H_2O y D_2O en el rango de temperaturas entre 300 y 600 K, fueron representados⁵ con un polinomio del tipo:

$$\ln(k_H) = A_0 + A_1/T + A_2/T^2 \quad (6)$$

En base a las ecuaciones (6) se calcularon los valores de las k_H máximas $(k_H)_M$ y las temperaturas a que la solubilidad es mínima $(T)_M$, y con ellas es posible plantear la ecuación reducida:

$$\ln(k_{\text{H}}/(k_{\text{H}})_M) = -a \left(\frac{T_M}{T} - 1 \right)^2 \quad (7)$$

Para muchos usos, la ecuación (7) puede resultar muy útil por su gran generalidad pues el valor del coeficiente a es el mismo para todos los gases en un solvente dado. La Tabla I da los valores del coeficiente a y la desviación cuadrática media correspondiente a los datos para cada solvente.

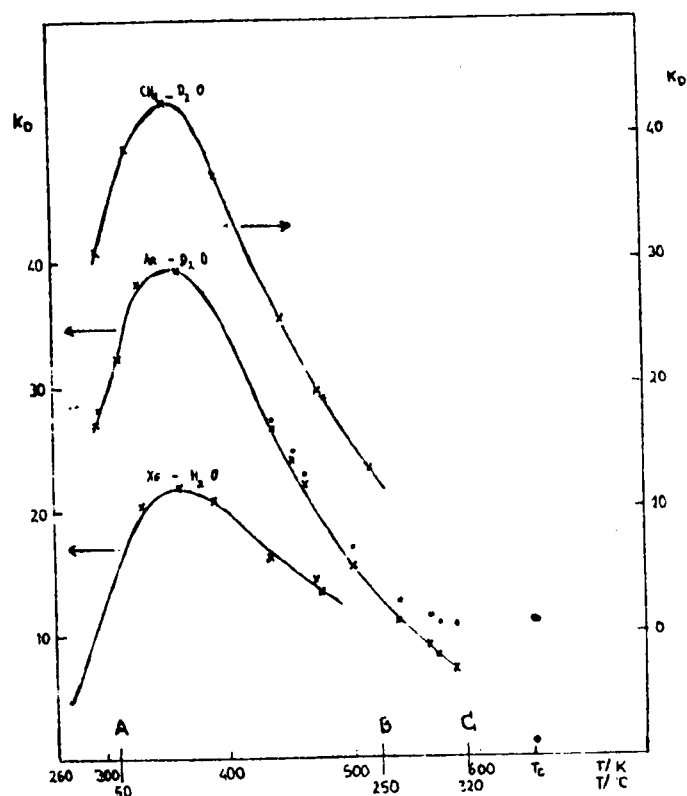


FIGURA 2

A, degasificador, B sistema secundario, C sistema primario

La Figura 3 es un gráfico de la constante de distribución volumétrica de gases entre las fases líquida y vapor en equilibrio (K_D). La expresión de K_D resulta:

$$K_D = \frac{k_H V_L}{P \phi_2 V} \quad (8)$$

TABLA I

Parámetros de la ecuación (7)

	H ₂ O	D ₂ O
$\underline{a}$	9,398	9,755
% σ	4,1	7,7

La Figura 2 señala para el caso del argón el error que se cometería si en la expresión (8) no se utilizara el coeficiente de fugacidad ϕ_2 . Además en la Figura 3 se señalan las condiciones de temperatura correspondientes a varios sistemas de interés para Centrales Nucleares.

En la Figura 3 se representa la ecuación (7) para los gases en agua y agua pesada.

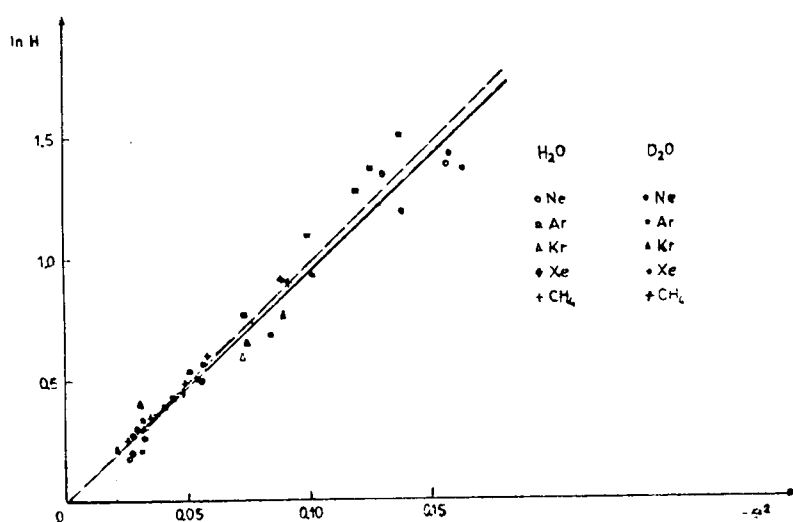


FIGURA 3

- 1.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas, VIII Reunión Científica de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Noviembre 1979.
- 2.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas, Congreso Nacional de Fisi-coquímica, N° 52, Córdoba, Septiembre 1980.
- 3.- a) G.A. Urrutia, IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear.
b) M.A. Blesa, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto, J.G. Riesgo, F. Roumiguíere y G.A. Urrutia, IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, Noviembre 1980.
- 4.- R.J. Latorre, E. Díaz, D. Olivera y R. Borgonovo, VI Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia, Córdoba 1977.
- 5.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas, J. Chem. Phys. 76 1077 (1982).

36. SORCION DE MEZCLAS DE VAPORES DE METANOL-AGUA POR RESINAS DE INTERCAMBIO CATIONICAS.

Rosa Crovetto y E.O. Timmermann*

Se conocen pocas descripciones cuantitativas de la capacidad de sorción de las resinas de intercambio en solventes mixtos ya sea en fase líquida^{1,5} o expuestas a los vapores de la mezcla⁶. Estas condiciones de trabajo experimental corresponden a situaciones extremas de la isoterma de sorción correspondiente. El objeto del presente trabajo es intentar una descripción completa de la sorción de mezclas de vapores metanol-agua en resinas catiónicas (en forma sódica) a 25 °C.

Experimental

La sorción de los vapores mezcla de metanol agua han sido estudiados gravimétricamente (con una balanza de espiral de cuarzo del tipo McBain construída ad hoc) a 25 °C usando el método isopiéstico (mezcla equilibradora: agua + metanol + glicerina⁷) para controlar la presión total y la composición del vapor.

Con las dos resinas utilizadas en este estudio, la resina gel Amberlite IR-120 a la macroporosa Amberlite 200 se obtienen isotermas de agua "normales" pero la resina gel presenta isotermas de sorción de metanol completamente irreproducibles y fuertemente dependientes de la historia previa.

Las experiencias sistemáticas se realizan sólo en la resina macroporosa⁸. Esta presenta un pequeño lazo de histéresis en la sorción de metanol puro, perfectamente reproducible. Debido a ello, se realizan sólo aumentando la presión de vapor en sucesivas experiencias.

Las resinas fueron acondicionadas para su uso según las recomendaciones de Helfferich y se usaron las partículas entre 0.76 y 0.38 mm. En la

* Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. F.C.E.N U.B.A.

Figura 1 se muestra, fuera de escala el arreglo experimental usado.

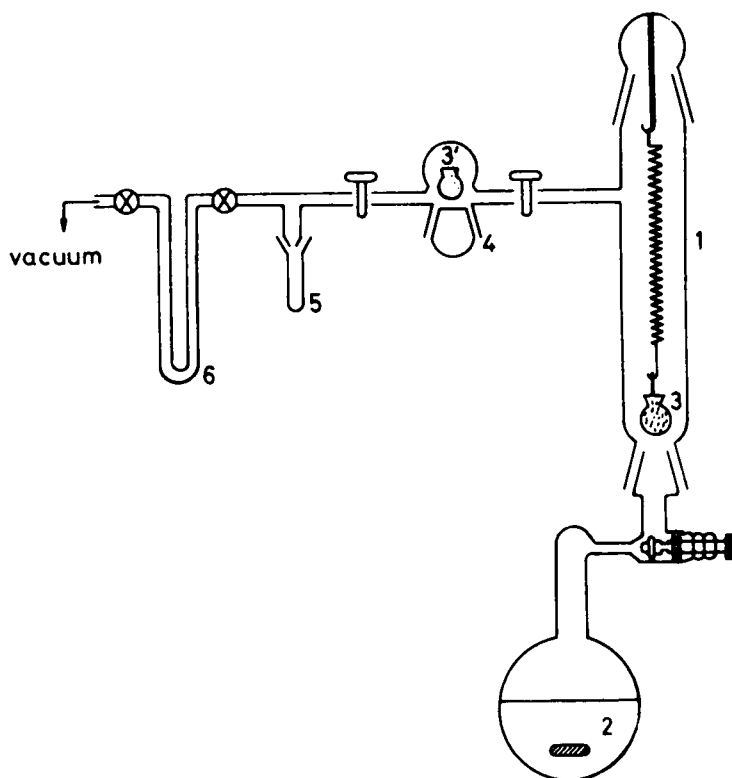


FIGURA 1

- 1.- Balanza tipo McBain.
 - 2.- Mezcla equilibradora con agitador magnético.
 - 3 y 3'.- Bolsas conteniendo las muestras.
 - 4.- Celda auxiliar, que permite conocer la concentración de lo sorbido.
 - 5.- Dedo frío de condensación para analizar condensado en 6.
 - 6.- Condensador en V de lo sorbido en 4 .
- Se opera con las llaves correspondientes cerradas.

Resultados y discusión

Las isothermas tanto de los componentes puros⁸ como de las mezclas son del tipo II de la clasificación del B.E.T.

En la Tabla I se dan los datos experimentales correspondientes al sistema estudiado: sorción de vapores mezcla de agua (1) + metanol (2) por

la resina Amberlite 200 en la forma sódica a 25 °C.

TABLA I

p/kPa	y_1	q	z_1	q_1	q_2	x_R
4.66	0.315	3.52	0.519	1.83	1.69	0.221
6.93	0.305	4.45	0.623	2.76	1.69	0.183
6.93	0.175	2.82	0.350	0.99	1.83	0.262
9.66	0.185	4.74	0.473	2.23	2.51	0.174
9.92	0.085	2.72	0.256	0.70	2.02	0.269
12.52	0.085	3.91	0.269	1.05	2.86	0.204

Donde p es la presión total del vapor, y_1 es la fracción molar de agua en el vapor (la glicerina es no volátil), q es el número total de moles sorbidos por un equivalente de resina, z_1 es la fracción molar de agua en la masa sorbida, determinada cromatográficamente, q_1 ($=z_1 \cdot q$) es el número de moles de agua sorbido por un equivalente de resina, q_2 es el número correspondiente para metanol $q_2 = (1-z_1)q$ y x_R es la fracción molar de la resina.

De estos datos pueden por extrapolaciones suaves obtenerse los valores de q de saturación que se dan en la Tabla II.

TABLA II

p/kPa	y_1	z_1°
4.66	0.635	0.935
6.93	0.385	0.815
9.79	0.225	0.620
12.52	0.125	0.385
13.72	0.085	0.275
10.95	0.180	0.525
8.06	0.310	0.740

Los isoterms a composición constante se muestran en la Figura 2, en función de la presión total de vapor.

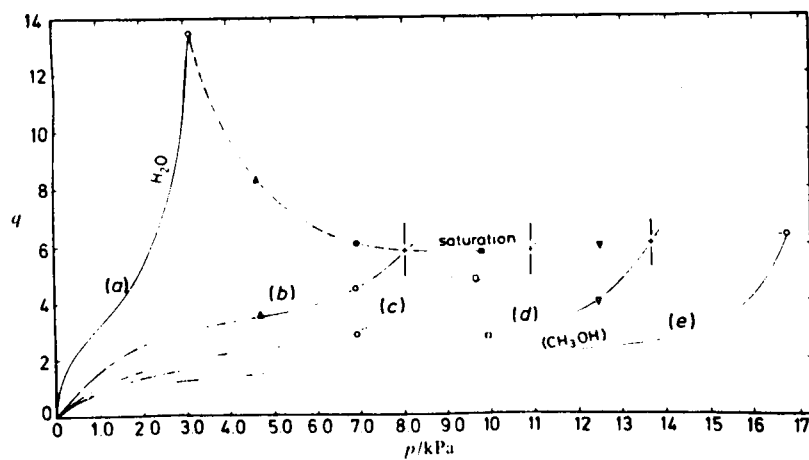


FIGURA 2

Donde las correspondientes y_1 son (a) 1.0, (b) 0.31, (c) 0.18, (d) 0.085, (e) 0.0. Los puntos abiertos corresponden a los puntos experimentales y los rellenos a las extrapolaciones realizadas.

Con estos datos experimentales y los extrapolados puede obtenerse el diagrama ternario.

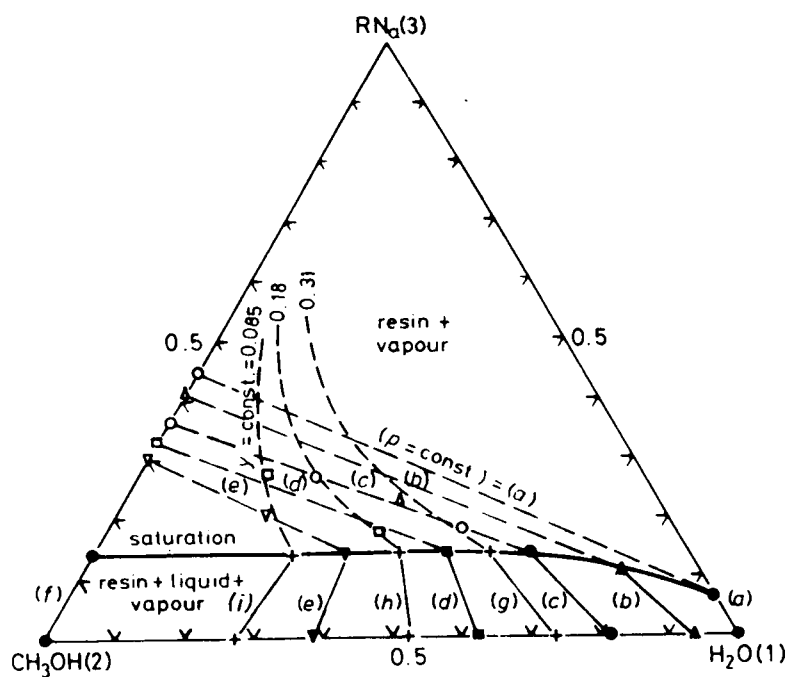


FIGURA 3

donde en las líneas de reunión las presiones totales son las siguientes en kPa (q) 8.06, (h) 10.95, (i) 13.72, (f) 16.78.

Se observa un cambio de selectividad de la resina en la saturación en la zona trifásica presentando ésta preferencia por el componente presente en menor concentración en la fase líquida.

En la zona bifásica, por encima de la línea de saturación, se trató de correlacionar el comportamiento que observamos a composición de vapor constante con la teoría ideal de Myers-Praunitz¹⁰ pero esta teoría predi-

ría una selectividad en la fase vapor que es la opuesta a la observada.

En conclusión, se pueden mostrar tendencias en las isotermas de sorción de vapores mixtos por resinas de intercambio iónico. A pesar de los relativamente pocos puntos experimentales obtenidos las tendencias pueden notarse y creemos que pueden interesar a otros grupos relacionados con el tema.

- 1.- W. Davies, J.J. Thomas; J.Chem. Soc. 1607 (1952).
- 2.- H.P. Gregor, D. Nobel y M.H. Gottlieb; J. Phys Chem. 59, 10 (1955).
- 3.- R.W. Gable y H.A. Strobel; J. Phys. Chem. 60, 513, (1956)
- 4.- G.L. Starobinets, L.V. Novitskaya y L.I. Sevostyanova; Russ J. Phys. Chem. 10, 83, (1972).
- 6.- J. Herlihy, PhD Thesis (University of Washington Seattle, 1968).
- 7.- R. Crovetto y E.O. Timmermann; An. Asociación Química Argentina, 67, 51 (1979).
- 8.- R. Crovetto; Tesis, Universidad de Buenos Aires, (1974).
- 9.- F. Helfferich; Ion Exchange (McGraw-Hill, New York, (1962)).
- 10.- A. Myers y J. Prausnitz; AICHE J. 11, 121 (1965).

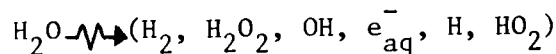
37. RADIOLISIS DE SOLUCIONES DE NITRATO DE GADOLINIO

L.García Rodenas, R.Fernández Prini y S.J.Liberman

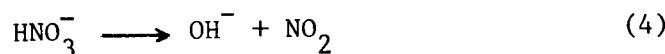
Los captadores de neutrones se usan para controlar la reactividad en los reactores nucleares. En los tipo CANDU, además de ácido bórico se utiliza nitrato de gadolinio como veneno para la sustitución del xenón y para la parada del reactor, a causa de su alta sección de captura neutrónica y elevada solubilidad en agua a pH = 6 (151,1 g. sal anh./ 100 g. H₂O a 25°C)¹.

El objeto de este trabajo es determinar el efecto que introduce la presencia de gadolinio (Gd³⁺) en la radiólisis de soluciones acuosas de nitrato en los moderadores tipo CANDU.

Como consecuencia de la radiación, en el agua se originan productos moleculares y radicales de acuerdo a²:



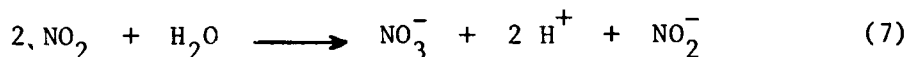
En presencia de NO₃⁻, también se produce NO₂⁻ de acuerdo con el siguiente esquema³.



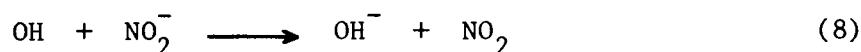
En aire se producen además las siguientes reacciones competitivas³.



El NO_2^- se forma por dismutación del NO_2 de acuerdo a :



pudiendo ser captado por OH según la reacción (8).



En esta etapa del presente trabajo se estudiaron los rendimientos radiolíticos de NO_2^- y H_2O_2 en soluciones acuosas aireadas de nitratos de Gd^{3+} , Ca^{2+} y Na^+ de modo de determinar el efecto de la carga del catión en la radiólisis.

Para irradiar las muestras se utilizaron ampollas de 5 cc, cerradas al aire. Estas se expusieron a radiación γ y dosis que oscilaron entre los 3 y 300 krad en el Gammacell 220 del Centro Atómico Ezeiza.

El NO_2^- producido se determinó espectrofotométricamente a 520 nm por reacción con ácido sulfanílico y copulación con 1-naftilamina, según el método de Griess modificado⁴.

El H_2O_2 se evaluó a partir de medidas de absorbancia a 410 nm del ácido pertitánico formado por oxidación de Ti(IV) ⁵.

El rendimiento de las especies producidas por radiólisis, G, definido como el número de moléculas, radicales, etc. producidas por 100 eV de energía absorbida, se obtuvo a partir de las pendientes de las curvas de concentración de la especie formada en función de la dosis.

La Figura 1 muestra la formación radiolítica de H_2O_2 en soluciones de nitratos de Na^+ , Ca^{2+} y Gd^{3+} 10^{-1}M . Se puede observar un comportamiento similar para Na^+ y Ca^{2+} , no así para Gd^{3+} . La presencia de este catión aumenta sensiblemente la formación de H_2O_2 .

La Figura 2 muestra la formación radiolítica de NO_2^- en soluciones de nitratos de Na^+ , Ca^{2+} y Gd^{3+} $8 \times 10^{-2}\text{M}$; el efecto del Gd^{3+} se evidencia por una disminución en la generación de NO_2^- .

Se puede observar que en los tres casos considerados la velocidad de formación de NO_2^- aumenta marcadamente con la dosis a dosis bajas, haciéndose luego constante para dosis mayores, efecto que ya

fuera observado por Daniels y Wigg³ y que fuera atribuido a un aumento en la velocidad de la reacción (8) al incrementarse la concentración de NO₂⁻.

La Tabla 1 indica los valores de G obtenidos a partir de las Figuras 1 y 2 y los encontrados en la bibliografía en condiciones similares.

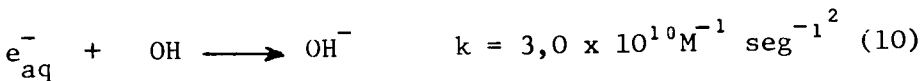
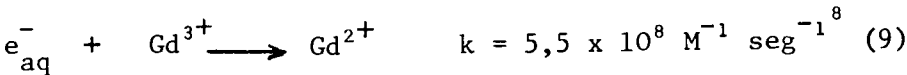
Tabla 1.- G_{H₂O₂} y G_{NO₂⁻} en soluciones acuosas de NO₃⁻

G _{H₂O₂} (a)			
NO ₃ ⁻ (M)	Na ⁺	Ca ²⁺	Gd ³⁺
0,1	0,79	0,77	1,16
	0,76 ⁶		
	0,75 ⁷		
G _{NO₂⁻} (b)			
8 x 10 ⁻²	0,40	0,43	0,29

(a) para dosis entre 180 y 300 krad.

(b) para dosis entre 15 y 150 krad.

El efecto específico que el Gd³⁺ tiene en la producción de H₂O₂ se puede atribuir a una mayor concentración de radicales OH (reacciones (9) , (10) y (11)) y a una menor velocidad de descomposición de la misma (reacción (12)).



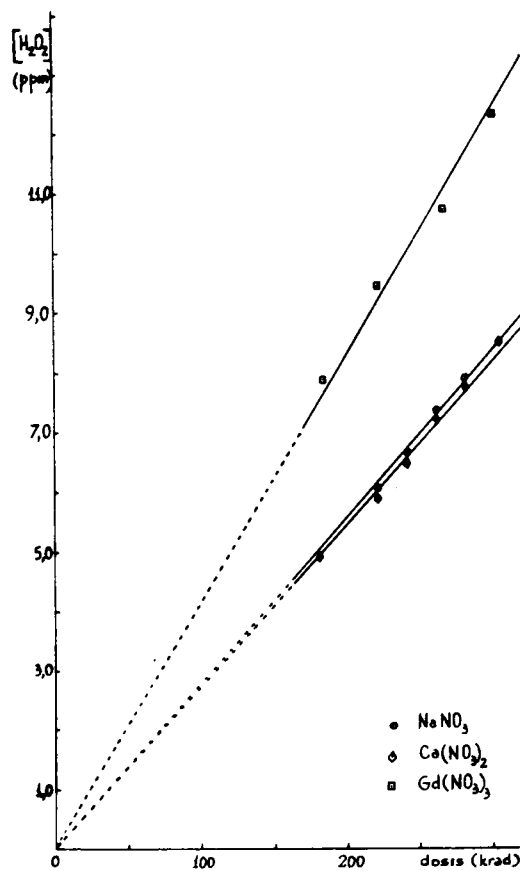


Figura 1.- Formación radiolítica de H_2O_2

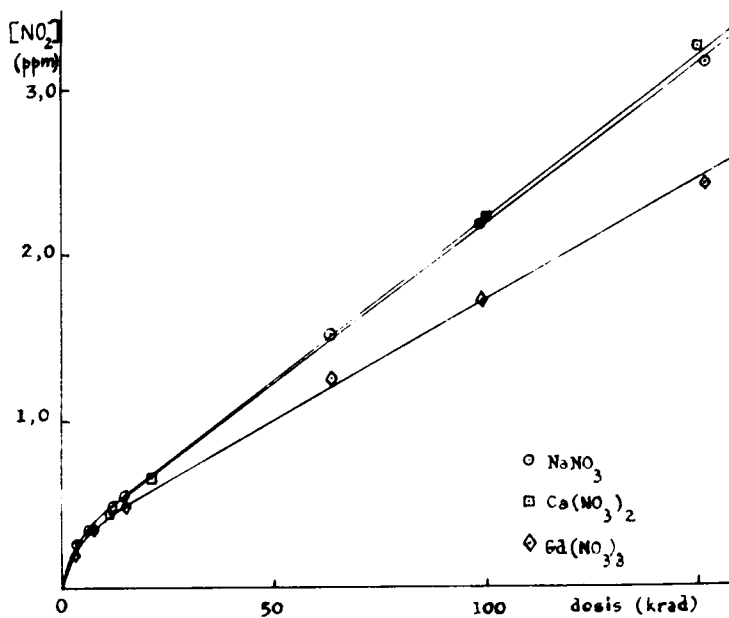
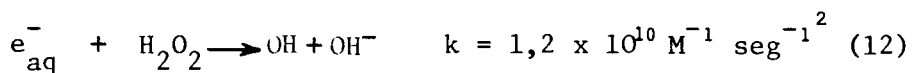
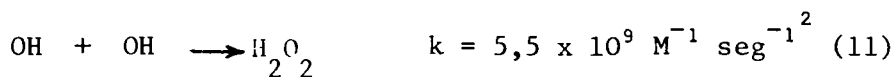


Figura 2.- Formación radiolítica de NO_2^-



La disminución en la concentración de NO_2^- producido puede interpretarse como consecuencia de un incremento en la velocidad de la reacción (8) al producirse una mayor disponibilidad de radicales OH.

Los resultados obtenidos deberán ser complementados con los rendimientos del H_2 radiolítico generado en condiciones similares.

- 1.- a) N.D.Haworth, "Gadolinium Salts for Liquid Shutt-off Systems. Their Chemistry and Behaviour", Atomic Energy of Canada Limited, Report WNRE-255 (1975).
b) Baes y Mesmer, "The hydrolysis of Cations", p.137, Ed.J.Wiley and Son (1976).
- 2.- Draganić y Draganić, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, New York (1971).
- 3.- M.Daniels y E.Wigg, J.Phys. Chem 71, 1024 (1967).
- 4.- D.F.Boltz, Editor, "Colorimetric Determination of nonmetals", Interscience Publishers, Inc., New York (1958).
- 5.- Snell y Snell, "Colorimetric Methods of Analysis", Vol 2A, D.van Nostrand Co.Inc., Princeton (1959).
- 6.- A.Kulikov y M.V.Vladimirova, Khimiya Vysokikh Energii 9, n°3, 228 (1975).
- 7.- M.Faraggi, D.Zehavi y M.Anbar, Trans. Faraday Soc. 67, 701(1971).
- 8.- G.V.Buxton y R.M.Sellers, "The Radiation Chemistry of Metal Ions in Aqueous Solution", Coordination Chemistry Reviews, 22 (1977).

38. QUIMICA DEL IODO EN SOLUCIONES ACUOSAS A ALTA TEMPERATURA: ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

H.R. Corti

Introducción

El yodo es uno de los productos de fisión en los reactores de Centrales Nucleares de generación de energía. Una vez producido dentro de las vainas que encierran el elemento combustible, puede pasar al medio refrigerante-moderador a través de defectos en estas últimas y al entrar en contacto con el agua sufre una serie de reacciones que llevan a la formación de varias especies iónicas y otras no-iónicas y volátiles (Tabla I).

TABLA I

Algunas reacciones del yodo en soluciones acuosas

1. $I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(vap.)$
2. $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HOI + H^+ + I^-$
3. $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$
4. $3 HOI \rightleftharpoons 2 I^- + IO_3^- + 3 H^+$
5. $HOI(aq) \rightleftharpoons HOI(vap)$
6. $3 I_2 + 3 H_2O \rightleftharpoons 5 I^- + IO_3^- + 6 H^+$

Las especies volátiles (I_2 y HOI) son de gran importancia en cuanto al transporte de radioisótopos al medio ambiente, de ahí que en los últimos años hay un creciente interés en obtener resultados experimentales para los diversos equilibrios en los que participa el yodo² y reacciones de radiólisis³, especialmente en condiciones de temperatura similares a las que se encuentran en reactores del tipo PWR y PHWR.

En este trabajo se ha estudiado el equilibrio de formación del ion triioduro hasta temperaturas de 460 K, extendiendo así los resultados de traba-

jos previos^{4,5} a temperaturas menores de 360 K. Se utilizaron dos tipos de técnicas experimentales: celdas de equilibrio vapor y celdas electroquímicas de concentración.

Parte Experimental

a) Las medidas con celdas de equilibrio vapor se basan en la distribución de una especie volátil (el iodo en este caso) que participa en el equilibrio, entre dos soluciones separadas por la fase vapor. Una vez alcanzado el equilibrio ambas soluciones se aíslan mediante un dispositivo adecuado para su posterior análisis una vez enfriada la autoclave que contiene a la celda.

En este trabajo se usó una celda de cuarzo como la que se muestra en la Figura 1.

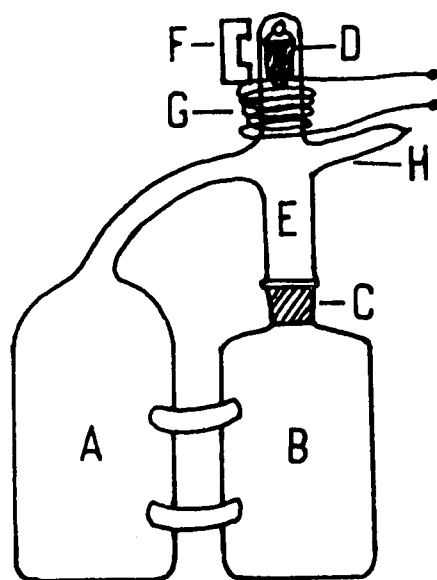


FIGURA 1

Celda de equilibrio vapor para alta temperatura

La separación de las soluciones contenidas en A y B se logra mediante la tapa esmerilada D que contiene un pequeño magneto en su interior.

Durante la experiencia esta tapa se mantiene en la parte superior del tubo E con la ayuda de un imán permanente externo F. Finalizada la misma,

se hace circular corriente a través de la bobina G con lo cual la tapa cae sobre el esmeríl complementario C produciendo el cierre.

En el compartimiento A se coloca ácido iodihídrico 0,01-0,02 m con una cantidad de iodo no superior a $5 \cdot 10^{-5}$ m. La solución contiene además ácido clorhídrico para llevar la molalidad total a 0,1 m. En el compartimiento B se coloca HCl 0,1 m para igualar aproximadamente la fuerza iónica de ambas soluciones y evitar la transferencia de solvente. Este celda se cierra a través del tubo H y se coloca dentro de una autoclave de acero inoxidable capaz de soportar presiones de hasta 500 atm.

En el fondo de la autoclave hay agua para favorecer el intercambio de calor entre la autoclave y la celda y para establecer el balance de presión de vapor de agua sobre las paredes de la celda. En la tapa de la autoclave hay pasantes aislados eléctricamente de esta que están conectados internamente a la bobina, además de una termocupla calibrada de cromel-alumel para medir la temperatura interior de la autoclave. La calefacción del sistema se realiza mediante un horno de aire con su correspondiente sistema de control de temperatura ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

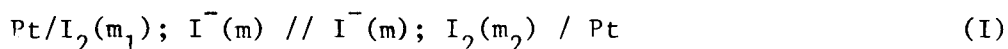
Una vez finalizada la experiencia y extraída la celda de la autoclave se abre el tubo H y con una jeringa se extraen muestra de ambos compartimientos. Se lleva inmediatamente a pH alcalino por agregado de acetato de sodio para evitar la oxidación del ioduro a iodo y finalmente se agrega ioduro de potasio para desplazar el equilibrio hacia la formación de triioduro. El iodo presente se mide pues como I_3^- utilizando un espectrofotómetro (288 y 353 nm). Las siguientes relaciones permiten conocer la concentración de I_2 y I_3^- en A y por lo tanto la constante de equilibrio de la reacción 3:

$$(\text{I}_2)_{\text{eq}}^{\text{A}} = (\text{I}_2)_{\text{eq}}^{\text{B}} = y \quad ; \quad (\text{I}_3^- + \text{I}_2)_{\text{eq}}^{\text{A}} = x \quad (1)$$

$$K_3 = \frac{x-y}{(\text{I}^-)_{\text{o. y}}} \quad (2)$$

donde se ha supuesto que la concentración inicial de ioduro es la de equilibrio en virtud de la pequeña fracción que desaparece en la formación de I_3^- .

b) Las medidas con celdas electroquímicas de concentración involucraron electrodos redox $\text{Pt}/\text{I}_2;\text{I}^-$ en celdas del tipo:



La característica principal de estas celdas es que la solución de iodo-ioduro en contacto con la lámina de platino, no está nunca en equilibrio directo con la fase vapor, a pesar de que siempre existe un contacto electro-lítico entre ambos electrodos.

Los recipientes que contenían los electrodos redox se diseñaron de forma tal de evitar la variación de concentración de iodo sobre los mismos por transferencia a la fase vapor (consisten en un recipiente con tapa esmeril de aproximadamente 10 ml de volumen con un tubo capilar en la parte inferior de 3 cm de largo y 1 mm de diámetro interno).

Una vez cargado el recipiente con solución de I_2-I^- y desgasado con nitrógeno se cierra con la tapa esmeril que soporta la lámina de platino ligeramente platinado. El exceso de solución sale a través del tubo capilar (1 mm d.i.) y establece la unión líquida con solución de igual composición dentro de la autoclave. Otro recipiente similar, con diferente concentración de iodo completa la celda. El potencial de unión líquida es virtualmente cero por no haber gradientes de concentración de especies iónicas.

Al comenzar el calentamiento de la autoclave, parte de la solución en el compartimiento de electrodo sale por expansión térmica hacia la solución intermedia minimizando de esta forma la pérdida de iodo por difusión a través del capilar hacia la fase vapor.

El potencial de la celda (II) puede entonces escribirse como:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{I}^-}^{\text{o}} - x_1)^2 (a_{\text{I}_2}^{\text{o}(2)} - x_2)}{(a_{\text{I}^-}^{\text{o}} - x_2)^2 (a_{\text{I}_2}^{\text{o}(1)} - x_1)} = \frac{RT}{2F} \ln Q \quad (3)$$

donde $a_{\text{I}^-}^{\text{o}}$, $a_{\text{I}_2}^{\text{o}(2)}$, $a_{\text{I}_2}^{\text{o}(1)}$ son las actividades iniciales de ioduro e iodo en ambos compartimientos² y los valores de x_1 y x_2 actividades de I_3^- en ambas soluciones, están relacionados por la constante de equilibrio:

$$K_3 = \frac{x_1}{(a_{I-}^o - x_1)(a_{I_2}^{o(1)} - x_1)} = \frac{x_2}{(a_{I-}^o - x_2)(a_{I_2}^{o(2)} - x_2)} \quad (4)$$

El procedimiento adoptado para el tratamiento de los datos experimentales fue el siguiente:

- 1) Se fijaron experimentalmente las concentraciones iniciales $c_{I-}^o, c_{I_2}^{o(1)}$ y $c_{I_2}^{o(2)}$, que se consideran iguales a las respectivas actividades.
- 2) A partir de (4) se calculan los valores de x_1 y x_2 para cada valor prefijado de K_3 .
- 3) Estos valores de x_1 y x_2 se sustituyen en (3) obteniéndose el correspondiente valor de Q .
- 4) Se grafica $\log Q$ vs. $\log K_3$.
- 5) Los valores experimentales de E a cada temperatura se convierten en valores de $\log Q$ mediante:

$$\log Q = 2,303 (2F/RT) \cdot E$$

- 6) A cada temperatura se obtiene el valor de K_3 a partir del gráfico del punto 4.

Resultados

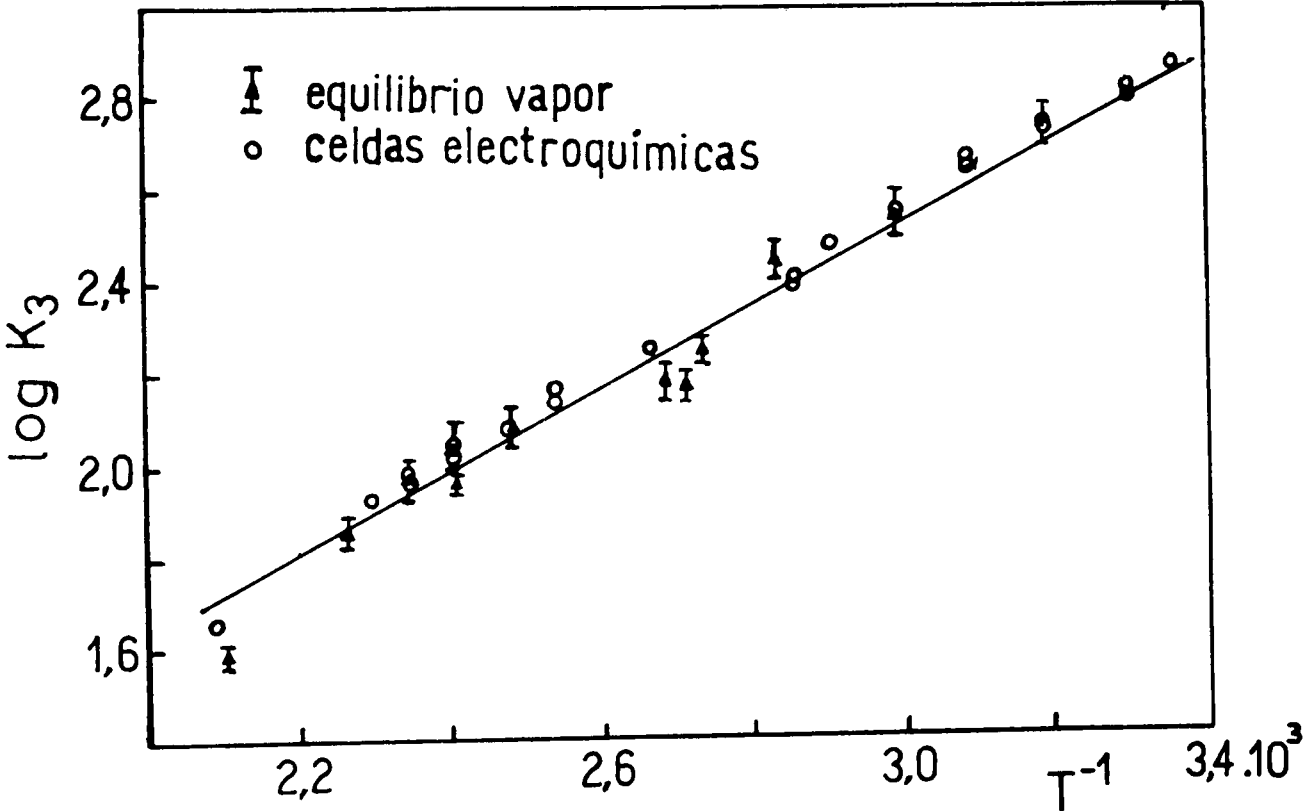
Los resultados obtenidos utilizando ambas técnicas se ilustran en la Figura 2. El método de equilibrio vapor da resultados con mayor dispersión y es difícil de implementar a temperaturas mayores de 180°C. A altas temperaturas la cantidad de iodo en la fase vapor se hace apreciable comparada con la cantidad en solución, debiéndose efectuar correcciones que implican el conocimiento del volumen de fase vapor en ambos compartimientos y el coeficiente de distribución de iodo (reacción 1). También es probable a temperaturas mayores de 200°C la transferencia de HCl. A pesar de que la celda funcionó correctamente hasta temperaturas de 250°C, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios y no han sido por lo tanto incluídos en la Figura 2.

Otro inconveniente de la técnica anterior es el prolongado tiempo de equilibración, que va de 2 semanas a temperatura ambiente a 2-3 días en las cercanías de 200°C, dependiendo de la concentración inicial de iodo.

Las técnicas electroquímicas, por el contrario permitieron una de-

terminación rápida de K_3 ya que una experiencia entre 25° v 180°C puede hacerse entre 20 y 24 horas utilizando velocidades de calentamiento lo suficientemente bajas como para considerar el sistema en equilibrio térmico.

Los resultados de tres ensayos con celdas de concentración del tipo (II) se muestran en la Figura 2, pudiéndose observar que la dispersión es menor que con la técnica de equilibrio vapor. De todas formas se pueden analizar todos los resultados en conjunto obteniéndose por cuadrados mínimos la recta marcada en la misma Figura 2



La relación lineal encontrada entre $\log K_3$ y T^{-1} es típica de reacciones isocoulómbicas como la estudiada^{6,7} y permite extender los resultados a temperaturas mayores utilizando la expresión:

$$\log K_3(T) = - A.T^{-1} + B$$

donde $A = \Delta H^\circ/2,303R$ y $B = \Delta S^\circ/2,303R$. Los valores de A y B obtenidos a partir de la recta de la Figura 3 son 862 K y -0,0925 respectivamente. A temperaturas

mayores de 180°C el electrodo redox $\text{Pt/I}_2;\text{I}^-$ comienza a ofrecer algunas complicaciones debido a la absorción de yodo y si la concentración supera el valor 1.10^{-3} m comienza a notarse un cambio de color en la superficie del platino probablemente como consecuencia de una reacción química directa. El empleo de este electrodo a temperaturas superiores está entonces supeditado a la posibilidad de eliminar o retardar este proceso.

- 1.- W.D. Halstead; CERL, RD/L/N95/76, Octubre 1976.
- 2.- D.J. Turner; CERL, RD/L/N79/77, Agosto 1977.
- 3.- R.M. Sellers; CERL, RD/B/N4009, Junio 1977.
- 4.- J.D. Burger, H.A. Liebhafsky; Anal.Chem. 45, 600 (1973).
- 5.- W. Eguchi, M. Adachi, M. Yoneda; J. Chem.Eng. of Japan 6, 389 (1973).
- 6.- R.C. Murray, J.W. Cobble; 41st Int. Water Conference, October 1980, Pittsburgh, USA.
- 7.- W.T. Lindsay; 41st Int. Water Conference, October 1980, Pittsburgh, USA.
- 8.- R.D. Spitz, H.A. Liebhafsky; J. Electrochem.Soc. 122, 363 (1975).

39. ACUACION DEL ENLACE Fe-N EN EL ANION PENTACIANO (LI- GANDO)FERRATO (2-): EFECTOS ELECTRONICOS Y DEL MEDIO

P.J. Morando y M.A. Blesa

Introducción

La acuación de especies $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L})^{n-}$ donde L es una amina aromática ha sido extensamente estudiada¹⁻¹⁰. Se ha aceptado que el mecanismo básico de dicha acuación es disociativo, pero no existe la misma coincidencia en lo que hace a su mecanismo interno, no diferenciándose hasta el presente si se trata de un mecanismo D o Id según la nomenclatura de Langford y Gray¹¹.

En este trabajo se presentan valores de constantes de salida de nuevos ligandos a la vez que se usan los resultados para ilustrar la influencia de dos efectos (el interno y el de hidratación) sobre la energética de activación.

Parte Experimental

Todas las drogas usadas fueron de grado analítico. Los complejos fueron preparados según técnicas de literatura^{4,10}. Los espectros visibles se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu 210 A. Las medidas cinéticas se siguieron por la disminución de absorbencia del complejo por agregado de un exceso de reactivo secuestrante (dimetilsulfóxido DMSO). A alta concentración de DMSO $k_{\text{ex}} = k_{-L}$ ¹². Se determinaron los valores de k_{-L} a distintas temperaturas en el intervalo 10-35°C y con ellos los parámetros de activación.

Resultados y Discusión

Las ecuaciones (1) y (2) dan cuenta de los equilibrios involucrados en el intercambio de un ligando L' por otro L

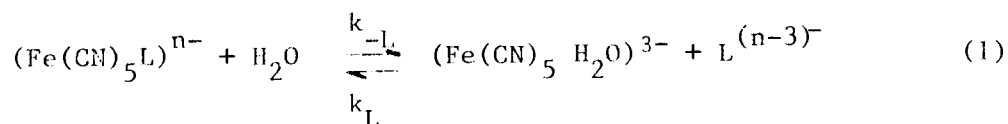


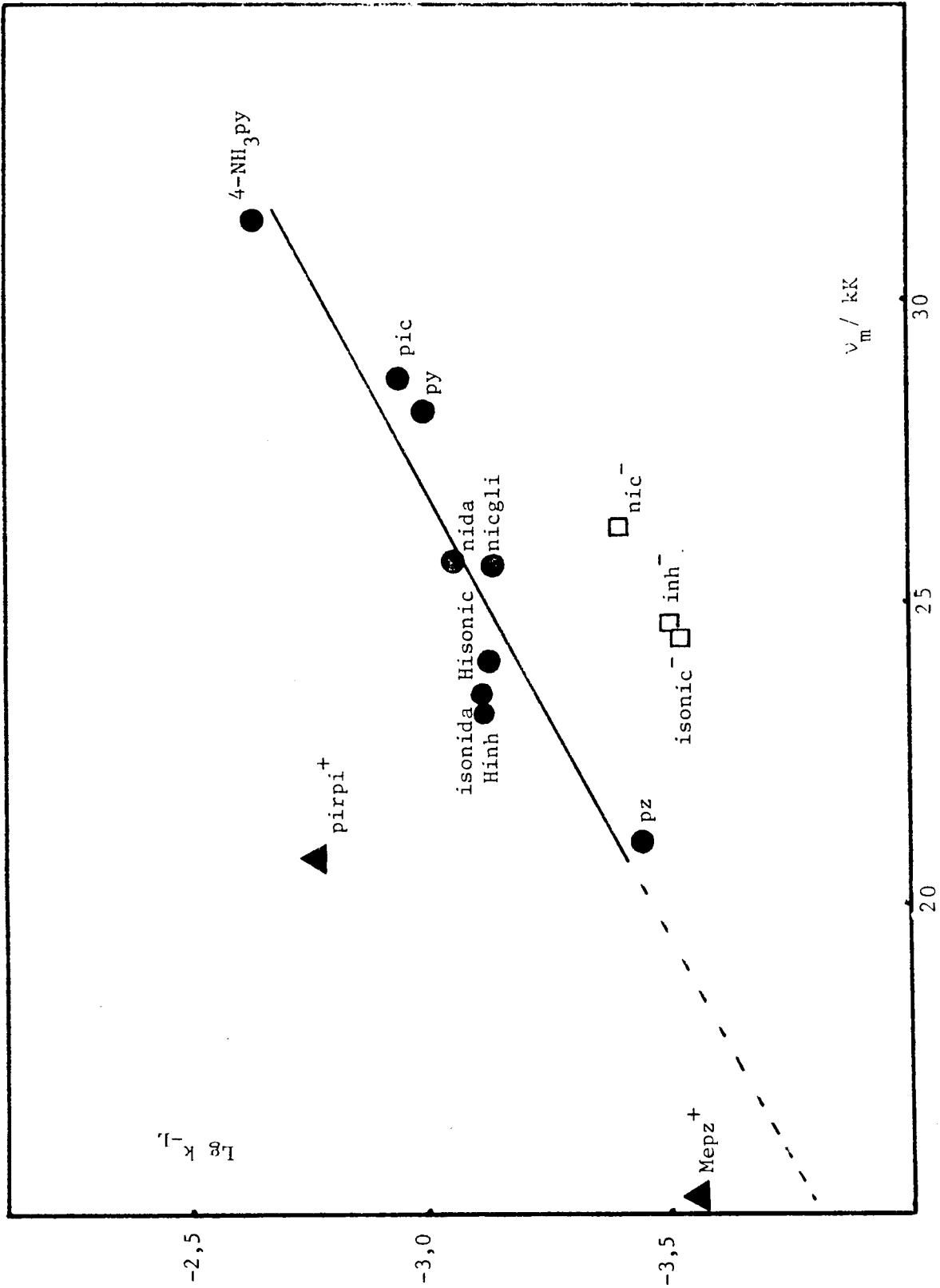
TABLA I

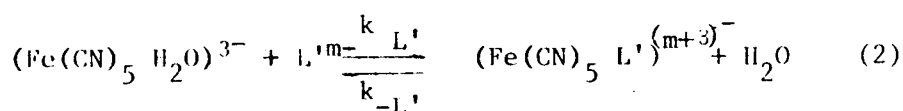
Constantes de Velocidad a 25°, I = 1M, Parámetros de Activación y Longitud de onda del Máximo de Absorbencia para varios complejos Pentaciano Ligando Ferrato (II)

Ligando	$10^4 \times k_{-L} / s^{-1}$	λ_{max} / nm	$\Delta H^\circ / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta S / kJ \text{ mol}^{-1}$	Referencia
Anión nicotinato (nic ⁻)	4.8	380	116±4	82±13	5, este trabajo
Acido nicotínico (Hnic)	14.2	392	96±9	21±27	5, este trabajo
Isoniacida (Hinh)	7.2	437	109±2	61±5	4,5
Anión de la isoniácida (inh ⁻)	2.6	415	120±3	80±10	5
Anión isonicotinato(isonic ⁻)	2.9	418	114±4	70±9	este trabajo
Acido isonicotínico (Hisonic)	7.1	427	97±4	17±8	este trabajo
Nicotinamida (nida)	9.0	392	106±3	53±7	este trabajo
Piridina (p _v)	11.0	362	104	46	1
Coramina	5.8	392	106±3	51±5	este trabajo
Ion piridilpiridinum (pirpi ⁺)	17.8	482	110±3	76±8	este trabajo
Anión nicotinoilglicinato (nicgli ⁻)	7.6	395	118±3	93±8	este trabajo
Ion metilpirazinum (Mepz ⁺)	2.8	655	115	75	1
Isonicotinamida (isonida)	7.3	435	109	58	1
N-oxido de pirazina (NOpz)	9.0	518	111±4	70±10	este trabajo
Pirazina (pz)	4.2	452	110	58	1
α Picolina (α pic)	11.5	356	100±2	38±8	1
4 CN piridina (4 CNpy)	10.2*	419	-	-	16

* Medido a fuerza iónica 0,1M

$\log k_{-L}$ en función del número de onda del máximo de la banda $t_{2g} \rightarrow \pi^*$





Tendencia en los valores de k_{-L}

En la Tabla I se presentan los resultados de k_{-L} obtenidos en este trabajo junto con los disponibles en literatura. En la misma se incluyen los valores de los parámetros de activación. Toma y Malin han encontrado una relación lineal de energía libre entre $\lg k_{-L}$ y la energía de la menor transición d-d la que se cumple para una gran variedad de ligandos. Si nos atenemos exclusivamente a las aminas aromáticas otra relación lineal de energía libre se puede establecer; ésta se muestra en la Figura 1 donde se representa $\lg k_{-L}$ en función de la energía de la transición $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ típica de estos complejos. La relación entre esta energía y la energía de ruptura del enlace se grafica cualitativamente en la Figura 2 la que muestra los cambios electrónicos en L que producen un corrimiento hacia el rojo en el máximo, lo que va acompañado con un incremento en la energía E_L .

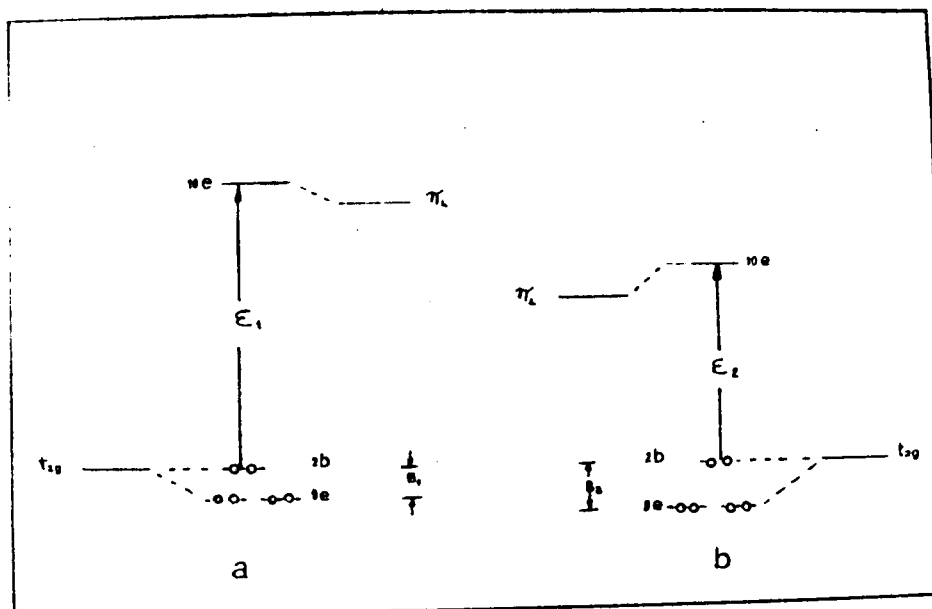


FIGURA 2

Relación entre la energía de transición de transferencia de carga y la energía por estabilización π

Usualmente esto se acompaña con un decrecimiento en la energía del enlace σ . La Figura 1 implica que el enlace σ es irrelevante en el proceso de activación ya que no cambia apreciablemente de un ligando a otro o bien la energía π cambia una fracción fija del cambio total.

Los ligandos cargados, como se ve en la Figura 1, se apartan de la línea. Un caso similar al del ión piridilpiridinio es estudiado por Haim¹³ en la acuación del ligando mono y dinegativo para $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{x})^{n+}$. Esta autor interpreta el aumento de la velocidad de salida cuando aumenta la carga como una interacción electrostática en el par iónico.

Una explicación alternativa, totalmente equivalente, centra las diferencias en la estabilización del complejo activado, lo que baja la energía de activación en el sentido indicado por Katz y otros¹⁴.

Para el caso de desprotonación de ligandos es esperable un decrecimiento en el enlace π y un incremento en el σ ; ésto se pone de manifiesto por el corrimiento de λ_m a mayor número de onda. Al observar los datos cinéticos se nota que las constantes de salida de los ligandos cargados negativamente son inferiores que las de sus ácidos conjugados. Si están involucrados pares de esfera externa se puede hacer un razonamiento similar al de los ligandos cargados positivamente. Sin embargo, los cambios de solvatación que acompañan al proceso de activación proveen una mejor forma de entender el mismo.

En un trabajo previo usamos el modelo de Caldin y Benetto para explicar las tendencias observadas en los parámetros de activación para la salida de aminas alifáticas. Dicho modelo es aplicable al sistema aquí estudiado.

Un hecho importante que sugiere la acción del solvente es que al producirse la desprotonación aumentan $\Delta H^\ddagger$ y $\Delta S^\ddagger$ y la disminución de k_{-L} en ligandos desprotonados a 25°C es debida a una compensación en los valores de $\delta\Delta H^\ddagger$ y $\Delta(T\Delta S^\ddagger)$ esperándose un ordenamiento inverso en k_{-L} por encima de 50°C. De tal forma la discusión debe hacerse en términos de $\Delta S^\ddagger$ y no de $\Delta G^\ddagger$. Para un mecanismo de tipo disociativo (D o Id) $\delta(\Delta S^\ddagger_s)$ viene dada por la expre-

sión (3) donde el subíndice s significa solvatación.

$$\delta (\Delta S_s^\#) = \delta (\Delta S_{s(L)}^\circ - (\delta (\Delta S_s(\text{Fe}(\text{CN})_3)^{3-})) \quad (3)$$

Si L' es cargado negativamente el ión $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}')^{4-}$ estará más fuertemente solvatado que el $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L})^{3-}$, mientras que no se observan diferencias en la solvatación de los respectivos ligandos^{5,14}.

En conclusión se debe remarcar que ambos efectos, el interno y la solvatación, deben ser considerados para explicar las tendencias en la reactividad de estos complejos.

- 1.- H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg. Chem. 12, 1039 (1973).
- 2.- Z. Bradić, M. Pribanic y S.A. Asperger, J.C.S. Dalton Trans. 353 (1975).
- 3.- I. Murati, D. Paulović, A. Sustra y S. Asperger, J.C.S. Dalton Trans. 500 (1978).
- 4.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando, J.A. Olabe, P.J. Aymonino y G. Ellenrieder, J.C.S. Dalton, 845 (1977).
- 5.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando y J.A. Olabe, J.C.S. Dalton Trans. 2092 (1977).
- 6.- M.J. Blandamer, J. Burgess y R.C. Haines, J.C.S. Dalton Trans. 1293 (1976); 244 (1978).
- 7.- T.R. Sullivan, D.R. Stranks, J. Burgess y R.I. Haines, J.C.S. Dalton Trans. 1460 (1977).
- 8.- H.E. Toma, J.M. Malin y E. Fluck, Inorg. Chim. Acta 14, 11 (1975).
- 9.- G.C. Pedrosa, N.L. Hernández, N.E. Katz y M. Katz, J.C.S. Dalton Trans. 2297 (1980).
- 10.- H.E. Toma, J.M. Martins y E. Giesbrecht, J.C.S. Dalton Trans. 1610 (1977).
- 11.- C.H. Langford and H.B. Gray "Ligand Substitution Processes" W.A. Benjamin Inc., New York, 1965.

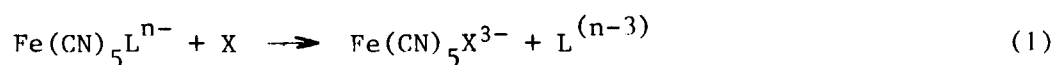
- 12.- H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg. Chem. 12, 2080 (1973).
- 13.- A. Haim, Inorg. Chem., 9, 426 (1970).
- 14.- N.E. Katz, P.J. Aymonino, M.A. Blesa y J.A. Olabe, Inorg. Chem., 17, 556 (1978).
- 15.- A.A. Frost y R.G. Pearson "Kinetics and Mechanism" Wiley, New York 1961.
- 16.- A.P. Szecsy, S.S. Miller and A. Haim, Inorg. Chim. Acta 1978, 28, 189.

40. RUPTURA TERMICA DE ENLACES Fe-L EN COMPLEJOS DEL TIPO $\text{Na}_n(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ Y SU CORRELACION CON CINETICA EN SOLUCION

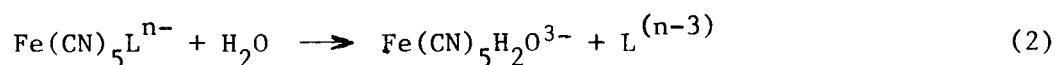
P.J. Morando, V.I.E. Bruyère, M.A. Blesa y A. Esteban*

Introducción

Existe abundante información sobre procesos de intercambio de ligandos L en soluciones acuosas de iones del tipo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$, donde L es un derivado piridínico o pirazínico¹⁻⁶. Está bien demostrado que en reacciones del tipo (1) a altas concentraciones de ligando secuestrante X, la constante de



velocidad experimental corresponde al valor de k_{-L} según el proceso (2).



Este proceso es del tipo D o I_d en solución⁶, y por lo tanto se han encontrado correlaciones entre k_{-L} y varias magnitudes asociadas a la estabilidad del enlace Fe-L^{1,6}.

Nosotros consideramos de interés obtener información sobre la reactividad del enlace Fe-L en sales sólidas que contienen iones $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$. Así estudiamos la descomposición térmica de las sales sódicas de esos iones para L = nicotinamida (nida), isonicotinamida (isonida), nicotinaldehído (nical), coramina (cora), isonicotinoilhidrazida (Hinh), aniones nicotinato (nic), isonicotinato (isonic) y nicotilglicinato (nicgli), pirazina (pz), pirazinamida (pzida) y N-óxido de pirazina (NOpz).

Parte experimental

Los sólidos fueron preparados según técnicas de literatura^{1,7}.

* Departamento Combustibles Nucleares-C.N.E.A.

La caracterización se llevó a cabo por espectroscopía uv-visible, ir, nmr y Mössbauer^{3,7,8}. El número de moléculas de agua se determinó por análisis químicos y a través de los datos de TGA.

Las curvas de DTA/DTG/TGA fueron obtenidos en un equipo Mettler Recording Thermoanalyzer 1, bajo las siguientes condiciones: peso muestra: ~ 10 mg; peso referencia (Al_2O_3) ~ 14 mg; velocidad de calentamiento 6°C min^{-1} ; atmósfera: N_2 , $6.3 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; rango DTA 50 μV ; rango DTG 5 $\mu\text{g min}^{-1}$; rango TGA: 100 mg; rango temperatura: 25–400°C.

Resultados y Discusión

Excepto para los ligandos aniónicos, los compuestos pierden peso en por lo menos 2 pasos, de las cuales el primero, que es atribuible a la pérdida de agua, puede estar a su vez desdoblado en dos picos. El segundo, a mayor temperatura, es atribuible a la pérdida del ligando L, transición que ocurre, en la mayoría de los casos, sin complicaciones adicionales. Sólo en los casos de L = NOPz y Hinh se observa descomposición, lo cual es esperable dada la naturaleza química de dichos compuestos. En el caso de L = NOPz la descomposición probablemente involucra oxidación de Fe(II) a Fe(III).

Los datos de DTA/TGA se presentan en la Tabla.

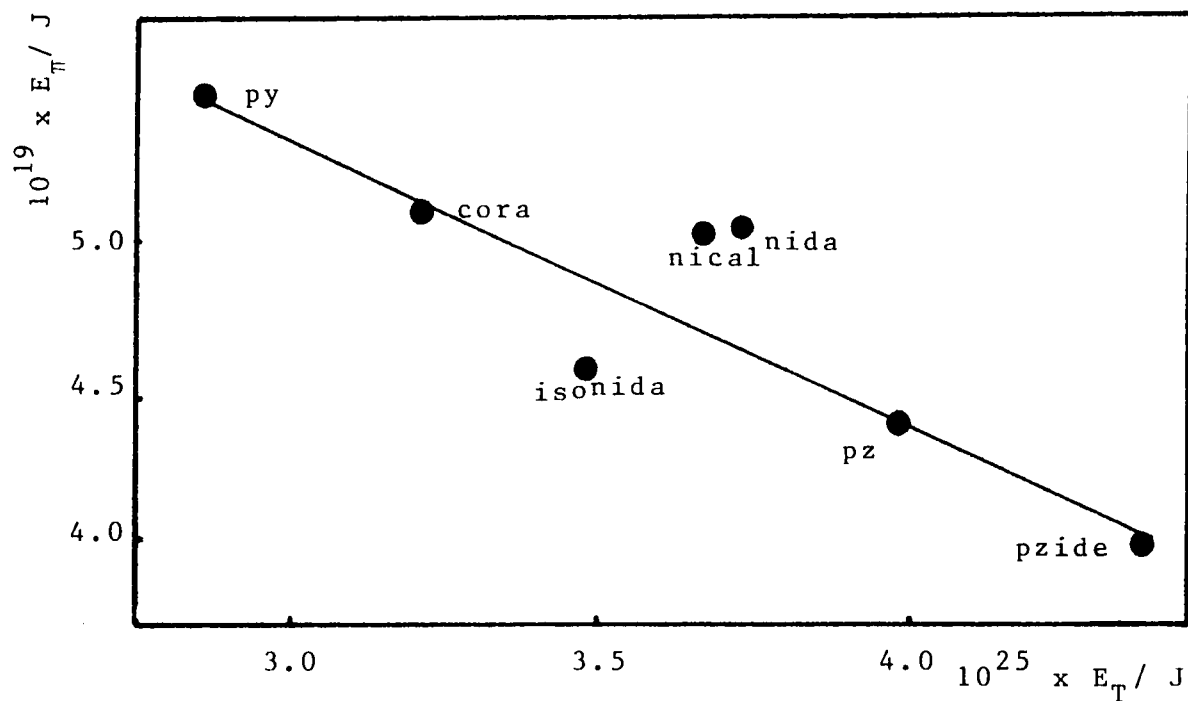
En la Figura se representa la energía térmica, calculada como kT , (donde T es la temperatura correspondiente al máximo en las curvas de DTA o DTG), como función de la energía de la transición electrónica $t_{2g}(\text{Fe}) \rightarrow *e_g(\text{L})$, expresada como $h\nu$. En la misma se observa una buena correlación entre ambas magnitudes. Si bien ninguna de éstas mide la energía del enlace Fe-L, sus cambios están gobernados por los cambios en esta última, ya que: a) el residuo sólido tras la salida del ligando es el mismo en todos los casos y b) el espectro visible es una medida de la estabilidad del enlace⁶.

La identidad de los productos de termólisis fue determinada a través del espectro ir de los residuos obtenidos a 300°C. Estos indican que

TABLA

Datos termogravimétricos de los distintos sólidos

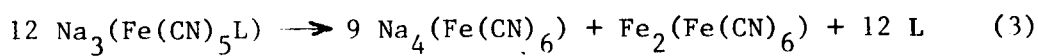
Ligando	Máximo del Pico del DTA °C	Pérdida de Peso (%)		Producto Saliente
		Encontrada	Calculada	
nida	100 (endo)	18.9	18.5	5 H ₂ O
	160 (endo)	3.6	3.7	1 H ₂ O
	277 (endo)	24.3	25.0	1 nida
cora	104 (endo)	14.0	14.3	4 H ₂ O
	235 (endo)	32.0	35.0	1 cora
nic	130 (endo)	21.6	21.3	6 H ₂ O
isonic	60 (endo)	10.8	10.7	3 H ₂ O
	120 (endo)	10.8	10.7	3 H ₂ O
nicgli	113 (endo)	13.9	13.6	4 H ₂ O
Hinh	83 (endo)	20.8	21.6	6 H ₂ O
	100 (endo)			
	213, 376 (endo)			Productos de descomposición
isonida	85 (endo)	11.4	11.1	3 H ₂ O
	125 (endo)	11.7	11.1	3 H ₂ O
	206 (exo)			?
	252 (endo)	24.6	25.1	1 isonida
nical	92 (endo)	24.1	23.8	6 H ₂ O
	119 (endo)			
	268 (endo)	22.0	22.8	1 nical
pz	90 (endo)	24.5	24.4	6 H ₂ O
	100 (endo)			
	295 (endo)	16.7	18.1	1 pz
pzida	88 (endo)	22.2	22.4	6 H ₂ O
	117 (endo)			
	320 (endo)	26.0	25.3	1 pzida
NOpz	60-82 (endo)	17.7	16.3	4 H ₂ O
	110 (endo)	3.1	4.0	1 H ₂ O
	202 (exo)			Productos de descom- posición



FIGURA

Correlación entre la energía de la transición $t_{2g}(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ y la energía de ruptura $\text{Fe} - \text{N}$

$\text{Na}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ es el principal producto, acompañado probablemente por pequeñas cantidades de $\text{Fe}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$. De tal manera, la estequiometría del proceso de salida del ligando vendría dada por la expresión (3):



1.- H.E. Toma y J.M. Malin. Inorg. Chem. 12, 1039 (1973).

- 2.- Z. Bradić, M. Pribanic y S.A. Asperger. J.Chem. Soc. Dalton Trans. (1978), 500.
- 3.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando, J.A. Olabe, P.J. Aymonino y G. Ellenrieder. J. Chem.Soc. Dalton Trans. (1977), 845.
- 4.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando y J.A. Olabe. J.Chem.Soc.Dalton Trans. (1977), 2092.
- 5.- A.P. Szecsy, S.S. Miller y A. Haim. Inorg.Chim.Acta 28, 189 (1978).
- 6.- P.J. Morando y M.A. Blesa. J.Chem.Soc. Dalton Trans. (1982) 2147.
- 7.- P.J. Morando, V.I.E. Bruyère, M.A. Blesa y J.A. Olabe. Trans.Metal Chem. in press.
- 8.- P.J. Aymonino, M.A. Blesa, J.A. Olabe y E. Frank. Z. Naturforsch. 31 B, 1532 (1976).

41. LA REDUCCION DEL COMPLEJO FERRICO DEL ACIDO NITRILO- TRIACETICO POR HIDRACINA

I.A. Funai y M.A. Blesa

Introducción

Los resultados presentados en este trabajo forman parte de un estudio general de los mecanismos de reacción de los complejos de Fe (III) con hidracina, con miras a dilucidar si la etapa inicial ocurre por un mecanismo de esfera externa o esfera interna y si existe algún tipo de correlación entre las velocidades de reacción y las energías de Gibbs de las reacciones (es decir, si son aplicables las relaciones de Marcus, que vinculan $\log k$ con el potencial normal de la reacción).

Dado que se trata de sistemas inherentemente complicados desde el punto de vista experimental, el enfoque empleado consiste en estudiar una serie de sistemas disímiles y analizar comparativamente los resultados sólo después. Aquí presentaremos y discutiremos los resultados del estudio de la reacción con hidracina del complejo férrico del ácido nitrilotriacético (NTA), $N(CH_2COOH)_3$.

Parte experimental

En todos los casos se utilizaron reactivos analíticos y agua bi-distilada desoxigenada. Las mezclas de reacción se prepararon por agregado de complejo férrico a la solución de hidracina. La solución de complejo férrico se preparó por agregado de $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ (s) a una solución de ácido nitrilotriacético (10% de exceso) en presencia de dos equivalentes de NaOH y de NaCl hasta $I = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$. La solución de hidracina se preparó a partir de $N_2H_6SO_4$, NaOH y NaCl suficiente para $I = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$. En algunos casos se controló el pH con buffer de HCl/NaCl de $I = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

El Fe (III) fue determinado espectrofotométricamente con ácido tioglicólico¹ o con ortofenantrolina, previa reducción del hierro con hidroxilamina¹. La hidracina fue determinada con KIO_3 ².

En los experimentos cinéticos las soluciones fueron previamente desoxigenadas y termostatzadas a 35.0°C. Se midió la absorbencia a 250 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-210 A provisto de portaceldas termostatzables. La celda de medida fue sellada con parafina a fin de evitar la presencia de aire.

En razón de las exigencias que plantea el sistema en cuanto a concentraciones de Fe (III), N_2H_4 , NTA y pH para tener velocidades adecuadas, se debió trabajar en condiciones tales que la formación de amoníaco no pudo medirse directamente, y por lo tanto no pudo determinarse directamente la estequiometría.

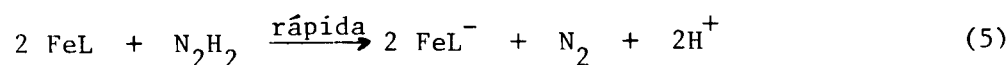
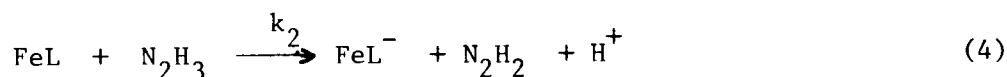
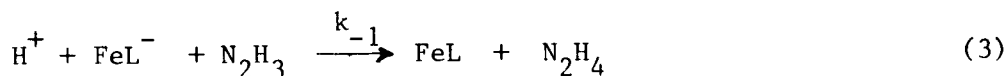
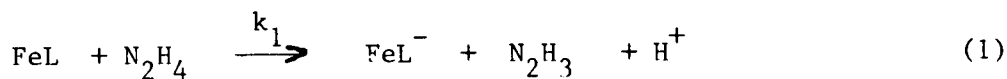
Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la variación de la velocidad inicial, $-d A_{250}/dt$, para $(Fe(III)) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$ y $(NTA) = 1.21 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$, con la concentración de hidracina a $pH = 2.0 \pm 0.1$. Los resultados indican que la reacción es de primer orden.

Al analizar de la misma forma la dependencia con $(Fe(III))$ se obtiene, como se ve en la Figura 2, una dependencia aparente del tipo: $v = k (Fe(III))^\alpha$ con $\alpha \cong 0.46$.

Los experimentos señalados en la Figura 2 representan distintos conjuntos de reacciones: en ausencia y en presencia de $Fe(II)$ en concentración $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$.

La forma de las curvas de absorbencia en función del tiempo (Figura 3) sugiere que el incremento de $(Fe(III))$ conduce por un lado a una aceleración de la reacción pero también a un "frenado" que de algún modo hace que la dependencia de la velocidad con $(Fe(III))$ sea menor que una proporcionalidad directa. El siguiente esquema parece representar en forma razonable los resultados:



$$v = k_2 (\text{FeL})(\text{N}_2\text{H}_3) \quad (6)$$

$$(\text{N}_2\text{H}_3) = \frac{k_1 (\text{FeL})(\text{N}_2\text{H}_4)}{k_{-1} K_i^{-1} (\text{Fe}^{2+})(\text{L}^{3-}) + k_2 (\text{FeL})} \quad (7)$$

Se ha escrito FeL^- para representar el Fe(II) complejoado con NTA, pero en realidad esa especie estará en equilibrio con FeLII .

En las ecuaciones cinéticas no se ha incluido la suposición implícita de dependencia con el pH dada por (3), ya que en realidad la situación con respecto al pH puede ser apreciablemente más compleja.

El esquema propuesto presupone que Fe^{2+} es incapaz de reducir al radical N_2H_3 . Si ésto es cierto, esta incapacidad debe atribuirse al pH, ya que en soluciones mucho más ácidas esa reacción tiene lugar; esa dependencia con el pH es razonable (ver ecuación (3)) y está de acuerdo con las observaciones hechas a diversos valores de pH (ver abajo).

En acuerdo con el esquema propuesto, el agregado de Fe^{2+} (aq) produce sólo una disminución modesta en la velocidad de reacción; de cualquier manera el esquema es sólo tentativo y siguen existiendo inconsistencias aún no resueltas.

En la Figura 4 se muestra que la velocidad disminuye al aumentar el pH. Dado que ésto no puede deberse a la reacción (3), ni al aumento notable de la concentración de N_2H_4 libre al alcalinizar, debe buscarse la explicación en el cambio de la fracción de Fe(II) complejoado por NTA.

En una mezcla de $(Fe(III)) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, $(NTA) = 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, $(N_2H_4) = 0.33 \text{ mol.dm}^{-3}$ y $pH = 6.34$ no se detecta reacción en el lapso de 70 minutos, indicando que el ion $Fe(NTA)_2^{3-}$, predominante en estas condiciones (82.5%), es inerte frente a la hidracina. Se infiere que la reacción (1) tiene lugar por un proceso de esfera interna. De las oxidaciones de N_2H_4 por iones metálicos sólo la oxidación por $Fe(CN)_6^{3-}$ podría ser supuesta a-priori como un proceso de esfera externa. Sin embargo, no debe desdeñarse la posibilidad de que la hidracina reemplace a un ión CN^- en la esfera de coordinación del Fe(III); ésto explicaría algunos (pero no todos) de los efectos del agregado de KCN observado por Kolthoff³. Con el fin de dilucidar estos problemas, en la actualidad estamos intentando estudiar la posible reacción de la hidracina con el ión $(Fe(CN)_5H_2O)^{2-}$.

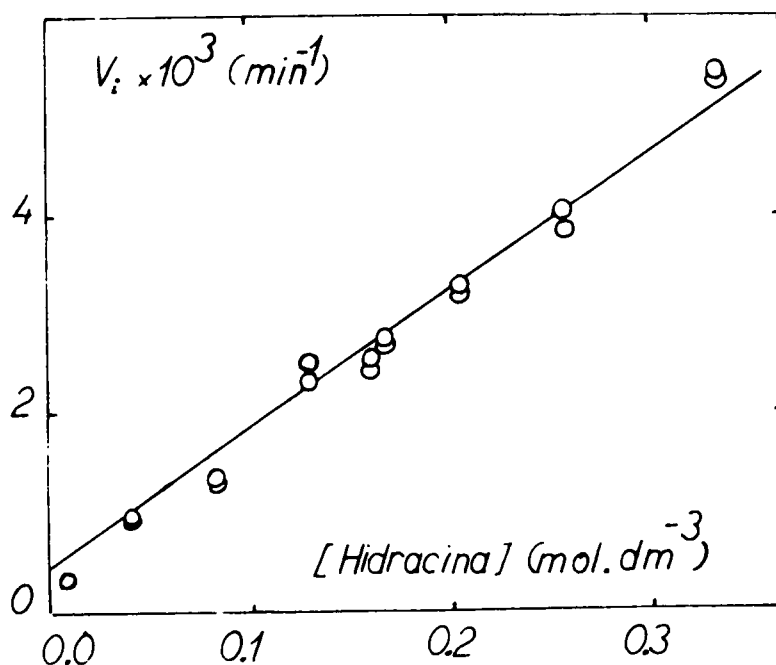


FIGURA 1

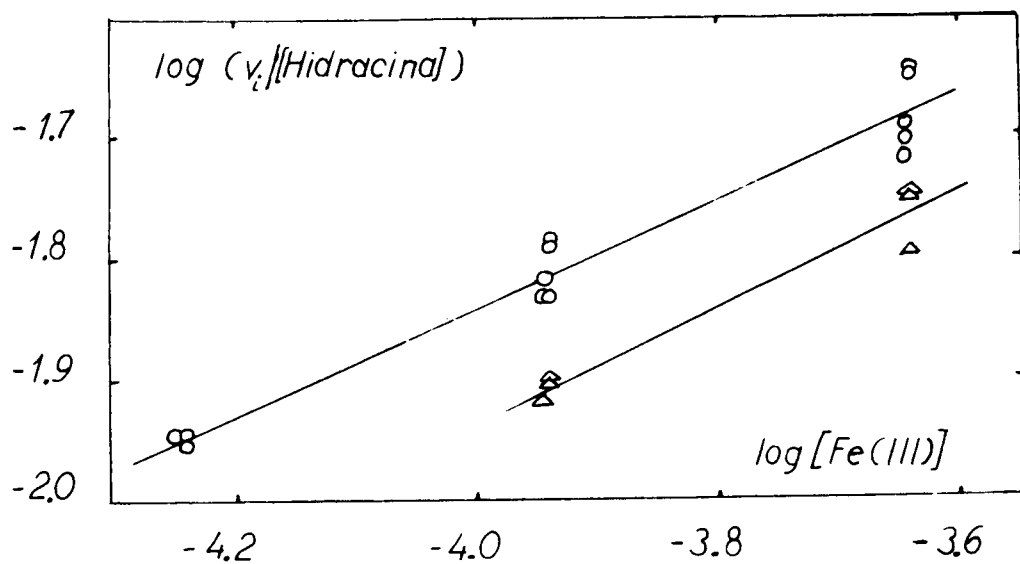


FIG. 2

○ Pend. = 0.44 , $[Hidracina] = 0.30 \text{ mol.dm}^{-3}$
 △ Pend. = 0.48 , $[Hidracina] = 0.28 \text{ mol.dm}^{-3}$ y
 $[Fe(II)] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

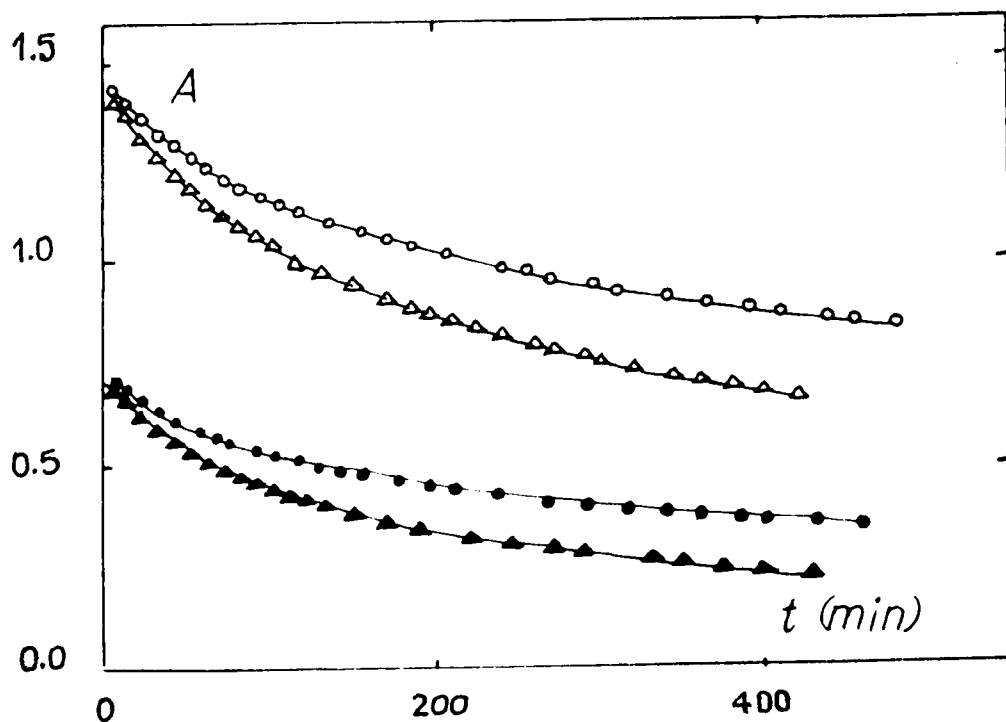


FIG. 3

Absorbancia (250 nm) en función del tiempo. Temperatura = 35°C
 $[Fe(III)] = 2.3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (○ △) $[Fe(III)] = 1.1 \times 10^{-4}$
 mol.dm^{-3} (● ▲) $[Fe(II)] = 2.3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (○ ●)

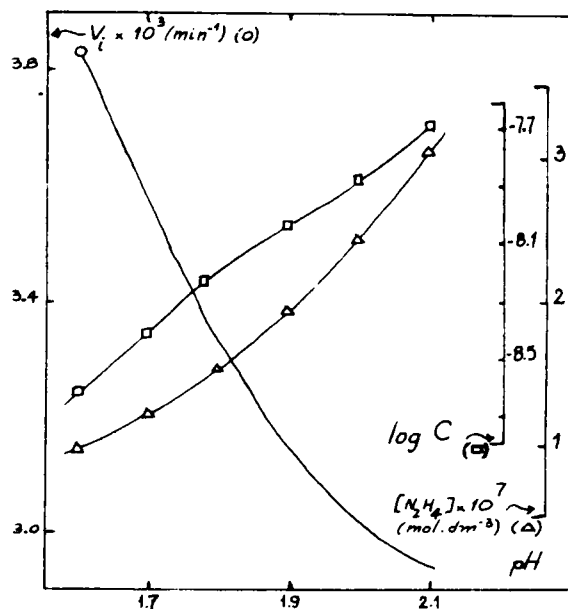


FIG. 4

Dependencia respecto del pH. $[\text{Hidracina}]_{\text{total}} = 0.2 \text{ mol.dm}^{-3}$
 $[\text{Fe(III)}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ NTA, 10% exceso.
 $C = [\text{Fe(NTA)}^-] + [\text{Fe(NTA)H}]$

- 1.- A.I. Vogel, "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 2nd.Ed., Longmans, Green and Co., London, 1958, 646.
- 2.- Idem, 365.
- 3.- E.J. Meehan e I.M. Kolthoff, Suomen Kem. 42B, 159 (1969).

42. INTERACCIONES DE LA MORFOLINA CON IONES METALICOS. COMPLEJOS DE COBRE

N. Piacquadío y M.A. Blesa

Se discutió anteriormente la importancia de conocer la química de complejación de la morfolina con los iones metálicos, particularmente cobre, debido a su uso como agente alcalinizante en circuitos secundarios de reactores nucleares¹.

Con este trabajo se completan los estudios de las especies en solución, se calculan sus constantes de formación y se compara la agresividad de la morfolina y el amoníaco frente al cobre metálico.

PARTE EXPERIMENTAL

Los polarogramas de las soluciones de nitrato cúprico en morfolina acuosa se corrieron en un PAR Polarographic Analyzer Model 174 A en dos diferentes modos de operación: dc sampled y pulso diferencial. Para estas medidas se removió el O_2 purgando con N_2 y se mantuvo la temperatura en $25,00 \pm 0.05^\circ C$. Como electrolito soporte se usó KNO_3 (1 mol dm^{-3}).

Los cupones de cobre usados son de 99,9% de pureza pulidos con papel esmeril hasta N°600. Los ensayos se realizaron por inmersión en baño termostatzado del medio oxidante. La agresividad de la base se determinó por pérdida de peso de los mismos y por el incremento de la concentración de cobre en la solución mediante la técnica de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

La reducción polarográfica de los complejos de morfolina muestra una única onda reversible correspondiente al pasaje $Cu(II) \rightarrow Cu(0)$, no encontrándose evidencia de la existencia de $Cu(I)$.

La reversibilidad del proceso se controló por el valor de la pendiente del gráfico $\log (i_d - i)/i$ vs E y los valores de $E_{3/4} - E_{1/4}$, efec-

tuándose las correcciones por corriente residual.

La corriente de disociación para la reacción total del complejo predominante se calculó en base a la ecuación (1)^{2,3}.

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = (2.3 RT/nF)(\log k_c - \log(f_s k_c / f_c k_s) - p \log (L) f_L) \quad (1)$$

Donde (L) : concentración del ligando libre

f_c y f_s : coeficientes de actividad del Cu(II) con y sin agregado de morfolina

f_L : coeficiente de actividad del ligando

p : N° de moléculas de ligando asociadas al Cu(II)

k_c y k_s : cociente entre la corriente de difusión catódica y la concentración de Cu(II) con y sin morfolina, respectivamente

Del gráfico de $(E_{1/2})_c$ vs $\log (L)$ (ver Fig.1), se calculó el valor de $p = 3$ en el rango $0.5 < (M) < 2$, el cual se aproxima a 4 a muy alta concentración de amina ((M) = concentración de morfolina).

Las mediciones llevadas a cabo a pH variable indicaron que las especies predominantes no incluyen OH^- en su esfera de coordinación. Esto se muestra en la Tabla 1.

Teniendo ésto en cuenta se obtuvo $\log K_3 = 14,64 \pm 0.15$ con $I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (KNO_3) y $25,00^\circ C$, siendo $K_3 = K^{-1}$ la constante total de estabilidad. En soluciones con concentraciones de la base variando entre 3,4 y 6 mol dm^{-3} con una fuerza iónica = 0.5 mol dm^{-3} (KNO_3) se obtuvo el valor $p = 4,4 \pm 0.7$ dentro del 75% de confianza.

Suponiendo $p = 4$ se calculó $\log K_4 = 15,5$.

Oxidación de Cu (0) en presencia de morfolina

A partir del valor de K_3 obtenido se determinó el potencial redox standard para la cupla Cu (II)/Cu (0) de -0.096 V en solución 1 mol dm^{-3} de morfolina, y se comparó con los valores en solución acuosa, $+ 0.337 \text{ V}$ y en

TABLA I

log (L)	pH	$E_{1/2}$ /V
0.293	10.89	-0.468
0.293	11.36	-0.472
0.293	12.12	-0.475
0.293	12.24	-0.474
0.662	11.89	-0.527
0.662	13.38	-0.530
0.662	11.98	-0.527

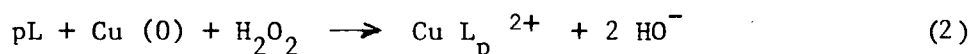
Potenciales de media onda a diferentes valores de pH (25°C)

Tabla II

t/°C	Medio de reacción	Pérdida de peso del cupón $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Incremento de (Cu(II)) en la solución/mol dm^{-3} $\text{h}^{-1} \times 10^4$
60	morfolina	8.2	0.39
60	morfolina/H ₂ O 50% v/v	14	0.72
60	amoníaco	190	8.6
60	amoníaco/H ₂ O 40% v/v	780	39
60	agua	0.9	< 0.03
70	morfolina	55	2.1
70	morfolina/H ₂ O 50% v/v	60	3.0
70	amoníaco	900	38
70	amoníaco/H ₂ O 40% v/v	1.800	74
70	agua	17	0.66

Disolución de cobre metálico por mezclas de morfolina/H₂O₂ y NH₃/H₂O₂

solución 1 mol dm⁻³ amoniacal, -0.120 V. El correspondiente ΔG° para la reacción con H₂O₂, de acuerdo con (2)



es - 187,8 kJ y -192,4 kJ con L = morfolina y NH₃ respectivamente.

Así, desde un punto de vista exclusivamente termodinámico, la morfolina parece tener una peligrosidad potencial similar al NH₃ para aleaciones de cobre en presencia de O₂, por lo menos en concentraciones altas del ligando (a concentraciones bajas es posible que las diferencias sean mayores).

En la práctica la agresividad de la morfolina es menor, debido probablemente a razones cinéticas. La Tabla 2 muestra que la pérdida de peso de cupones de cobre por oxidación con H₂O₂ es mayor en presencia de amoníaco que de morfolina, aunque este último sistema disuelve cobre más rápido que el H₂O₂ sola. Esta diferencia de reactividad no se debe a un efecto de pH, como surge de la misma Tabla.

Estas observaciones, junto con la menor volatilidad de la morfolina⁴, la hacen menos agresiva que el NH₃ frente al cobre de los tubos de condensadores de plantas generadoras de electricidad.

Agradecimientos

Se agradece especialmente a J. Magallanes y A. Caridi del Laboratorio de Electroquímica de CNEA su ayuda en las mediciones polarográficas.

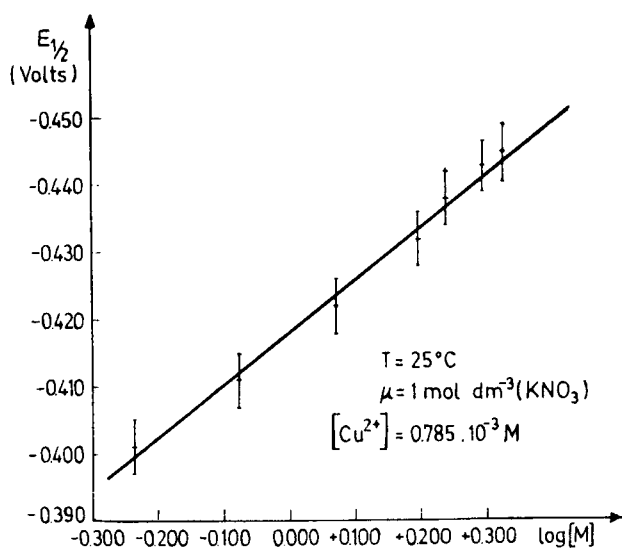


FIGURA 1

Potenciales de media onda para la reducción de cobre complejo vs $\log (M)$.

- 1.- N.H. Piacquadío, E. Baumgartner y M.A. Blesa; Informe de Actividades Química de Reactores, 1979-1980, 142.
- 2.- L. Meites, Polarographic Techniques, Second Edition, Interscience Publishers.
- 3.- I.M. Kolthoff and J.J. Lingane, Polarography, Second Edition, Interscience Publishers.
- 4.- P.V. Balakrishnan, Canad. J. Chem. 56, 20, 2620 (1978).

43. PREPARACION Y PROPIEDADES ESPECTRALES DE COMPLEJOS DE
FORMULA GENERAL $\text{Na}_x (\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

P.J. Morando, V.I.E. Bruyère, M.A. Blesa y J.A. Olabe*

Introducción

Se da cuenta de la preparación y caracterización de los complejos sólidos de fórmula general $\text{Na}_x (\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (donde L es un derivado de núcleo piridínico o pirazínico).

Se presentan datos de espectroscopía ir, visible-uv y nmr de los mismos, correlacionando los resultados con la magnitud de la retrodonación π .

Parte Experimental

Reactivos: en todos los casos se utilizaron reactivos de grado analítico.

Preparación y caracterización de los complejos sólidos: El complejo de nicotinamida (nida) se preparó según la técnica ya usada por nosotros para la síntesis del complejo con isonicotinohidrazida¹ (Hinh).

Los complejos correspondientes a L = nicotinaldehído (nical), N-óxido de pirazina (NOpz), pirazinamida (pzida), aniones nicotinato (nic), isonicotinato (isonic) y nicotinoilglicinato (nicgli) se prepararon siguiendo la técnica de Toma y col², con algunas modificaciones.

El complejo de coramina (cora) se obtuvo por precipitación en una mezcla etanol-propanol.

Los complejos fueron caracterizados por análisis de C, H, N, Fe, Na y H_2O , y por sus espectros.

Espectros

Los espectros ir fueron obtenidos en pastillas de KBr o mull de Nujol, en un espectrofotómetro Perkin Elmer 457.

* Facultad Ciencias Exactas, Universidad Nacional Mar del Plata.

Los espectros electrónicos de los complejos sólidos fueron determinados contra una solución acuosa de igual concentración en ligando libre, en un espectrofotómetro Shimadzu UV 210 A.

Los espectros de resonancia protónica fueron realizados en un equipo Perkin Elmer R-12 de 60 MHz, utilizándose D_2O como solvente y TMS como referencia.

Resultados y Discusión

Espectros ir

Para ligandos que contienen el grupo $C=O$, la poca variación en la frecuencia del estiramiento carbonílico indica la coordinación a través del N heterocíclico. Lo mismo ocurre con los estiramientos del N-H y NH_2 .

La posición de la banda de estiramiento del CN confirma el estado de oxidación (II) del hierro en el complejo. Para los complejos de derivados pirazínicos ν_{CN} aumenta en la serie de derivados: pirazina < pirazinamida < N-óxido de pirazina. En este mismo orden aumenta la magnitud de la retrodonación π : al aumentar ésta, es mayor la transferencia de carga $t_{2g} (Fe) \rightarrow \pi^* (L)$, y por lo tanto será menor la transferencia de carga $t_{2g} (Fe) \rightarrow \pi^* (CN)$, con lo cual la unión Fe-CN se verá fortalecida.

Espectros nmr de 1H

Se indican en la Tabla I. La coordinación provoca un corrimiento hacia campos más bajos de las señales de los protones α y α' , y hacia campos más altos los corrimientos de los protones β y γ .

Tal como indican las figuras 1-3 se pueden correlacionar los cambios en los desplazamientos químicos con la magnitud de la retrodonación π si se analizan ligandos sustituidos en la misma posición del núcleo heterocíclico con sustituyentes de igual comportamiento (en este caso electrofílicos).

Espectros electrónicos

En la Tabla II se indican los valores de los máximos de transfe-

rencia de carga $t_{2g}(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ y de los coeficientes de extinción respectivos.

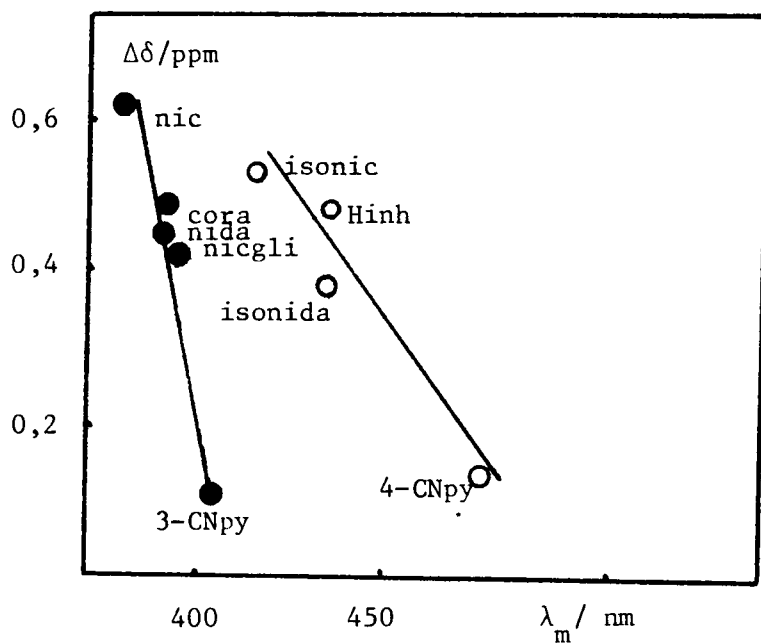


Fig. 1 Correlación entre el corrimiento químico por complejación ($\Delta\delta$) y el máximo de absorción, para los protones α

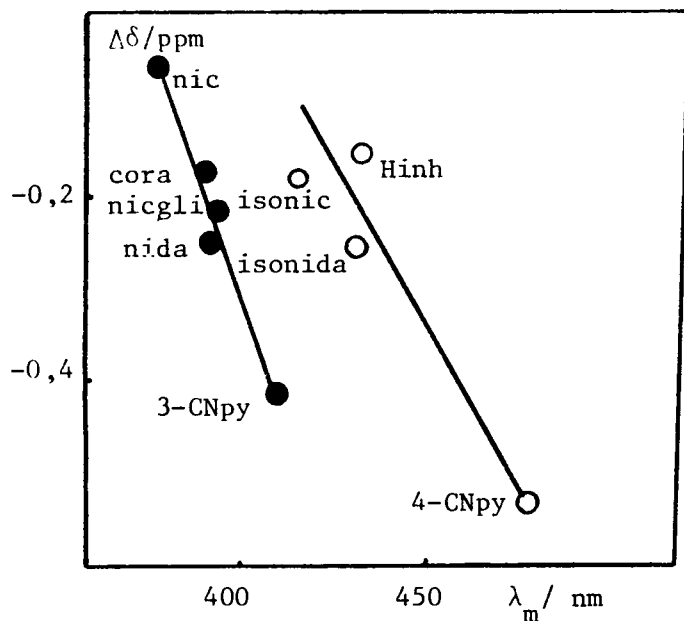


Fig. 2 Idem para los protones β

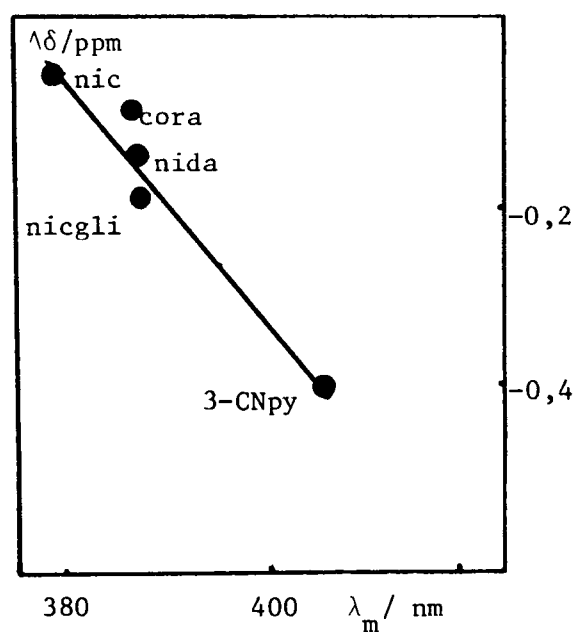


Fig. 3 Idem para protones γ

TABLA I

Ligando	δ_{TMS} (ppm)		
	protones α	protones β	protones γ
Nicotinamida	9.07 (8.60) 9.22 (8.78)	7.25 (7.50)	7.95 (8.10)
Anión nicotinato	9.10 (8.40) 9.42 (8.80)	7.25 (7.32)	8.10 (8.15)
Anión nicotinoilglicinato	9.05 (8.70) 9.34 (8.92)	7.30 (7.52)	8.00 (8.20)
Coramina	9.00 (8.50) 9.12 (8.64)	7.30 (7.49)	7.75 (7.83)
3-cianopiridina (a)	9.20 (9.09) 9.32 (9.22)	7.40 (7.81)	8.07 (8.47)
Anión isonicotinato	9.08 (8.54)	7.52 (7.70)	--- ---
isonicotino-hidrazida (b)	9.28 (8.78)	7.60 (7.76)	--- ---
Isonicotinamida (c)	9.00 (8.60)	7.40 (7.65)	--- ---
4-cianopiridina (a)	9.20 (9.05)	7.45 (8.00)	--- ---
Pirazina (c)	9.05 (8.55)	8.20 (8.55)	--- ---
N-óxido de pirazina	8.92 (8.68)	7.94 (8.40)	--- ---

Espectros nmr de ^1H : desplazamientos químicos en $\text{Fe}(\text{CN})_5^{n-}$. Los valores dados entre paréntesis corresponden al ligando libre.

a) ref. 3

b) ref. 1

c) ref. 4

TABLA II

Espectros electrónicos

Complejo	$\lambda_{\max}$ (nm)	$(t_{2g}(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(L))$ (nm)	$\epsilon (\lambda_{\max}) \times 10^{-3}$ (mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹)	
Fe(CN) ₅ (nic) ⁴⁻	380	382	a	4.05
Fe(CN) ₅ (nida) ³⁻	392	392	a	3.87
Fe(CN) ₅ (cora) ³⁻	392			3.90
Fe(CN) ₅ (nical) ³⁻	373			2.83
Fe(CN) ₅ (nicgli) ⁴⁻	395			2.54
Fe(CN) ₅ (3-CNpy) ^{3-*}		413	a	
Fe(CN) ₅ (isonic) ⁴⁻	418	413	a	4.10
Fe(CN) ₅ (isonida) ^{3-**}	435	435	a	
Fe(CN) ₅ (HinH) ³⁻	437			4.70
Fe(CN) ₅ (4-CNpy) ^{3-#}		476	a	
Fe(CN) ₅ (pz) ^{3-##}	457	452	a	
Fe(CN) ₅ (pzida) ³⁻	494			4.59
Fe(CN) ₅ (NOPz) ³⁻	518			5.44

* 3CNpy = 3 cianopiridina ** isonida = isonicotinamida

4CNpy = 4 cianopiridina ## pz = pirazina

a) ref.5

- 1.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando, J.A. Olabe, P.J. Aymonino y G. Ellenrieder, J.C.S. Dalton Trans. 845 (1977).
- 2.- H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg. Chem. 12, 1039 (1973).
- 3.- N.G. del V. Moreno, N.E. Katz, J.A. Olabe y P.J. Aymonino, Inorg. Chim. Acta 35, 183 (1979).
- 4.- J.M. Malin, Ch.F. Schmidt y H.E. Toma, Inorg. Chem. 14, 2924 (1975).
- 5.- J.J. Jwo y A. Haim, J. Am. Chem. Soc. 98, 1172 (1976).

44. TITULACIONES POTENCIOMETRICAS A ALTA TEMPERATURA Y PRESION

M.A. Blesa, H.R. Corti, N.M. Figliolia* y A.J.G. Maroto

Introducción

El estudio de las propiedades de soluciones y suspensiones acuosas a temperaturas superiores al punto de ebullición normal tienen importancia en la comprensión de los problemas de índole químico que trae aparejado el funcionamiento de centrales nucleoelectricas del tipo de agua presurizada.

Uno de los estudios encara el desarrollo de métodos de titulaciones potenciométricas, destinados a estudiar equilibrios ácido base, estabilidad de iones complejos y propiedades superficiales de partículas de óxidos metálicos a alta temperatura.

Como antecedente en lo que hace al uso de aparatos destinados a realizar titulaciones a alta temperatura y presión se tienen las referencias 1 y 2.

En esencia se busca medir una diferencia de potencial entre dos electrodos, uno de ellos reversible a la actividad de iones hidrógeno, y que sean adecuados para el trabajo a altas temperaturas.

Sobre la base del dispositivo actualmente en empleo la ecuación de interés es la siguiente:

$$E = E^{\circ} (T) \text{ Ag/AgCl} - \frac{RT}{2.303 F} \log (a\text{Cl}^{-}) - \frac{RT}{2.303 F} \log (a\text{H}^{+}) - \frac{RT}{2 \times 2.303 F} \log (p\text{H}_2) \quad (1)$$

* Departamento Seguridad Nuclear-Gerencia de Protección Radiológica-CNEA

Descripción del aparato

En la Figura 1 se muestra un esquema de la autoclave utilizada para realizar titulaciones por encima de los 100°C. La misma consta de un cuerpo cilíndrico (A) de acero inoxidable, dentro del mismo hay un recipiente de teflon (B) donde se carga la solución a titular.

El cuerpo principal de la autoclave contiene también un recipiente de teflon de menor tamaño (C), dentro del cual se coloca el electrodo de referencia. En la base del mismo se coloca un tapón de teflon poroso (D) que establece la unión líquida.

Como electrodo de referencia se utiliza uno de Ag/AgCl, y como electrodo indicador uno de hidrógeno.

La tapa de la autoclave (E) es de acero inoxidable y en su base se adapta un film de teflon para evitar ataques corrosivos.

Dicha tapa tiene cinco conexiones al exterior, como se observa en la Figura 2. Las tres de menor diámetro se emplean: dos para pasar los electrodos y una para la termocupla. De las de mayor diámetro, una es para la inyección de hidrógeno y la otra para la conexión del inyector de reactivo.

La agitación se hace por medio de un buzo magnético (F) cubierto con material de teflon y la medición de la temperatura por medio de una termocupla de hierro-constantan.

El inyector (G) contiene en su parte inferior un capilar de acero inoxidable, la parte superior del mismo contiene el reactivo titulante que es desplazado por medio de un émbolo que a su vez es desplazado por un tornillo tipo micrométrico previamente calibrado.

La tapa de la autoclave tiene un sistema de cierre por medio de un O-ring y las conexiones al exterior tienen pasantes de teflon. El émbolo del inyector tiene adaptados dos O-ring que permiten un cierre adecuado del mismo.

El cuerpo de la autoclave se calienta por medio de un zuncho metálico conectado a un regulador termoelectrónico proporcional, a su vez dicha autoclave, junto con el zuncho, se encuentran dentro de un horno que permite al-

canzar el estado estacionario y la temperatura de trabajo.

Procedimiento

Se carga el recipiente (A) (Figura 1) con 100 ml de solución de HCl de pH conocido y fuerza iónica conocida, esta última ajustada con KCl. Para el electrodo de referencia se usa una solución de KCl de igual concentración que la solución a titular. Luego se burbujea hidrógeno en la solución a titular, alcanzado un valor de potencial estable se cierra el sistema y se conecta un manómetro.

Luego de estas etapas se calienta el sistema hasta llegar a la temperatura de trabajo después de lo cual se procede al agregado de titulante por medio del inyector.

Debe tenerse en cuenta que el volumen máximo que carga el inyector es de 2 ml y que al usar 100 ml de solución a titular la variación de volumen del sistema no es apreciable. Por otro lado, como el agregado de titulante en cada paso es de 0.11 ml, tan pequeña cantidad no produce una perturbación térmica de importancia, esperándose en cada punto que se reestablezca el equilibrio térmico.

Resultados y Discusión

En la Figura 3 se muestran las curvas de diferencia de potencial ΔV vs. volumen de reactivo titulante deducidas teóricamente a partir de la ecuación de Nernst (1), y de las dependencias con la temperatura del potencial normal de la cupla Ag/AgCl y de K_w .

En la Figura 4 se muestra el resultado de dos titulaciones potenciométricas de soluciones de HCl, una a 25°C y la otra a 110°C. Comparando la curva teórica con la experimental a 110°C se observa un pequeño achatamiento en la zona alcalina.

El análisis de reproducibilidad de las titulaciones indica que a

volúmenes grandes de reactivo titulante existe una cierta dispersión de los resultados. Si se compara el punto de equivalencia de dos titulaciones sucesivas se encuentra en general una reproducibilidad de ± 0.2 unidades de pH. Este resultado es satisfactorio para el empleo del método desarrollado para determinar valores de puntos de carga cero (p.c.c.) de óxidos metálicos, ya que en general diferencias de ese orden no son significativas.

- 1.- R.E. Mesmer, C.F. Baes y F.H. Sweeton, J. Phys. Chem., 74, 1937 (1970).
- 2.- D.D. MacDonald, P. Butler y D. Owen, Can.J.Chem. 51, 2590 (1973).

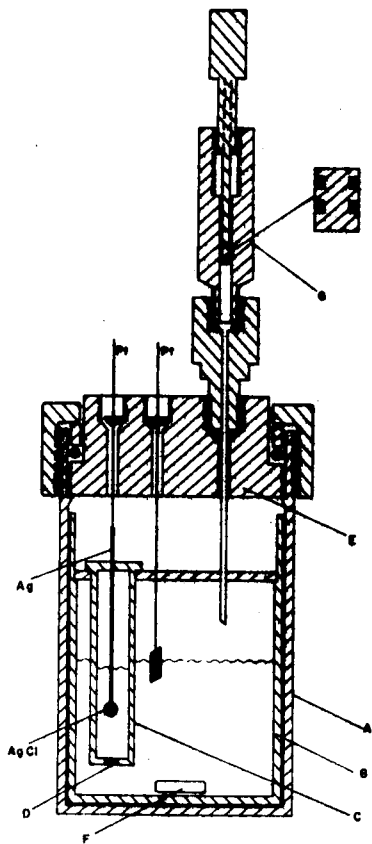
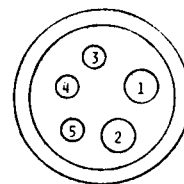


Figura 1



- 1.- INYECCIÓN DE HIDRÓGENO
- 2.- INYECTOR
- 3.- TERMOCUPLA
- 4.- E. DE REFERENCIA
- 5.- E. INDICADOR

Figura 2

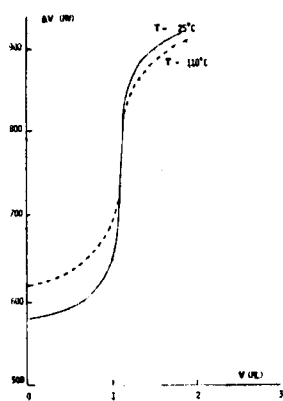


Figura 3

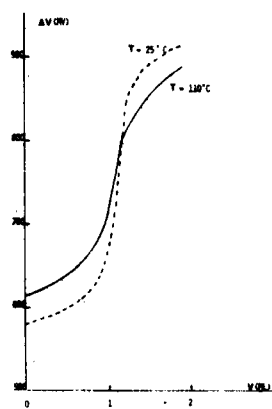


Figura 4

45. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE HIERRO EN BAJAS CONCENTRACIONES. METODO TPTZ

S.P.Alí y S.J.Liberman

Para la determinación de hierro en concentraciones inferiores a 0.2 ppm resulta muy conveniente la utilización del reactivo TPTZ (2,4,6 - tripiril-s-triazina) el cual forma con Fe^{II} el complejo $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2^{2+}$ que presenta un máximo de absorción a 595 nm.

La concentración de este complejo es fuertemente dependiente del pH como consecuencia de la formación de las especies $\text{HFe}(\text{TPTZ})_2^{3+}$ y $\text{FeOH}(\text{TPTZ})_2^{+1,2}$.

La técnica recomendada por KWU y que fuera inicialmente adoptada en la CNA³ consiste en disgregar y reducir la muestra con ácido tioglicólico (HTG), agregar un buffer de ácido acético-acetato de sodio (HAc/Ac^-) y finalmente adicionar el reactivo TPTZ. El pH de la muestra resultante es 2,97⁴.

Este valor se encuentra fuera del rango óptimo de 3,4 a 5,8 establecido por Collins y col¹ e indica, además, que la capacidad buffer del sistema HAc/Ac^- ($\text{pK}_a = 4,74$) ha sido agotada.

El procedimiento que se propone a continuación no difiere del reducción de la muestra con HTG. Utiliza, en cambio, la capacidad buffer del sistema HTG/TG^- ($\text{pK}_a = 3,43^5$) lo cual hace factible la determinación colorimétrica de Fe en el rango de pH óptimo para la estabilidad del complejo formado.

Procedimiento experimental

Se calentó a 95°C durante 30 minutos 20 ml de muestra a la que se le agregó 1 ml de HTG al 80 %. Luego se enfrió, se agregaron 2 ml de NaOH 4 M, 1 ml de solución de TPTZ al 0,1% en HCl 0.1 M se enrasó a 25 ml y se determinó la absorbancia de la solución.

La calibración se realizó utilizando $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en H_2SO_4 como patrón y un espectrofotómetro Zeiss DM4 con celdas de 5 cm de camino optico.

Se obtuvo: $c(\mu\text{g}/\text{kg}) = 624 A$

donde c es la concentración en los 20 ml de muestra y A la absorbancia de la solución.

Este método presenta un incremento del 8% en sensibilidad respecto del utilizado anteriormente en la CNA y resulta más confiable porque permite la formación del complejo en su rango de pH de máxima estabilidad.

- 1.-P.F.Collins, H.Dieh and G.Frederick Smith. Anal.Chem., 31, 1862 (1959).
- 2.-G.K.Pagenkopf and D.W.Margerum. Inorg.Chem., 7, 2514 (1968).
- 3.- Manual de operaciones de la CNA I.
- 4.- S.P.Alí y S.J.Liberman, IN-QR 17 - 1981.
- 5.- A.Martell, R. Smith. Critical Stability Constants, Vol.3.
p.73, Plenum Press (1977).

46. FILTRACION DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE MAGNETITA Y HEMATITA MONODISPERSAS POR APLICACION DE ALTOS GRADIENTES DE CAMPO MAGNETICO

S.J.Liberman y D.R.Kelland*

Este trabajo se llevó a cabo para determinar el comportamiento de los filtros por alto gradiente de campo magnético con partículas monodispersas de magnetita y hematita en el rango submicrónico.

Este tipo de filtros, conocidos como HGMS, presentan excelente posibilidad de operación a temperatura elevada y es por ello que resultan sumamente atractivos para su utilización en centrales nucleares.

Experimental

Se utilizaron muestras de hematita de 0,13 y 0,6 μm y de magnetita 0,5 y 0,6 μm , sintetizadas con elevado grado de monodispersión^{1,2}.

Cada matriz consistió en un cilindro de acrílico de 3 cm de diámetro, dentro del cual se selló con cemento epoxi el lecho de aproximadamente 2 cm de longitud. Dicho lecho estaba formado por 5 almohadillas de fibras de acero inoxidable separadas entre sí por mallas de bronce de modo de lograr mayor rigidez. Se utilizó la matriz 1, formada por fibras de 25 μm de diámetro y la matriz 2 con fibras de 8 μm .

Se emplearon campos magnéticos variables perpendiculares al flujo de hasta 9 kOe y de hasta 140 kOe paralelos al mismo.

El flujo a través de los lechos fue producido por una presión hidrostática constante de aproximadamente 2 m de agua, lo que permitió trabajar con velocidades de fluido de hasta 18 cm/seg.

Para evitar los efectos de aglomeración magnética, las suspensiones de magnetita fueron preparadas con sólido previamente desmagnetizado por acción de un campo magnético oscilante.

* Francis Bitter National Magnet Laboratory. M.I.T. Cambridge, Mass., U.S.A

Se tomaron muestras la entrada y a la salida del lecho, en las que se analizó hierro por espectrofotometría a 600 nm con el reactivo TPTZ³. Se trabajó a concentraciones de entrada en el rango 100 - 1000 µg/l, lo que permitió determinar la retención en condiciones de filtro limpio.

Resultados y Discusión

Para considerar en forma independiente el efecto de retención mecánica y magnética, se define la retención magnética R_{Mag} como:

$$R_{Mag} = (R - R_{mec}) / (1 - R_{mec}) \quad (1)$$

donde:

$$R = (c_e - c_s) / c_s$$

R: retención total

c_e y c_s : concentraciones de entrada y salida respectivamente

R_{mec} : retención mecánica

En las Figuras 1 a 4 se muestran las microfotografías de las partículas empleadas y en la Tabla 1 se indican las retenciones mecánicas obtenidas para las suspensiones, matrices y velocidades de fluido v_o utilizadas.

Tabla 1. Retenciones mecánicas para las suspensiones de Fe_2O_3 y Fe_3O_4

Suspensión	Matriz	v_o (cm/seg)	R_{mec} (%)
Fe_2O_3 0,13 µm	1	16	3
Fe_2O_3 0,6 µm	1	16	11
Fe_2O_3 0,13 µm	2	14	14
Fe_3O_4 0,6 µm	2	14	30
Fe_3O_4 0,5 µm	1	16	20
Fe_3O_4 0,6 µm	1	17	20

Las retenciones magnéticas en función del campo para las condiciones indicadas en la Tabla 1 están representadas en la Figura 5 para las suspensiones de hematita y en la Figura 6 para magnetita.

Los resultados experimentales pueden ser descriptos por una

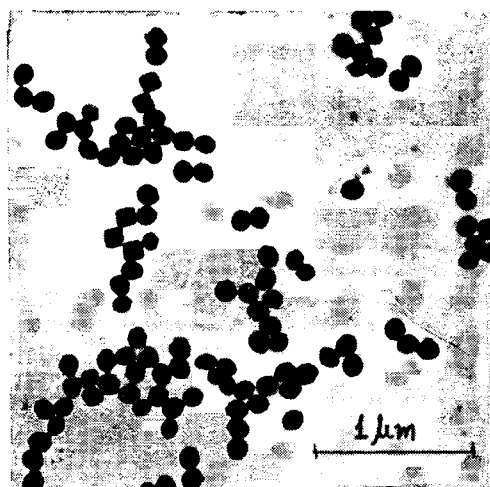


Figura 1. Fe_2O_3 $\bar{d} = 0,13 \mu\text{m}$.

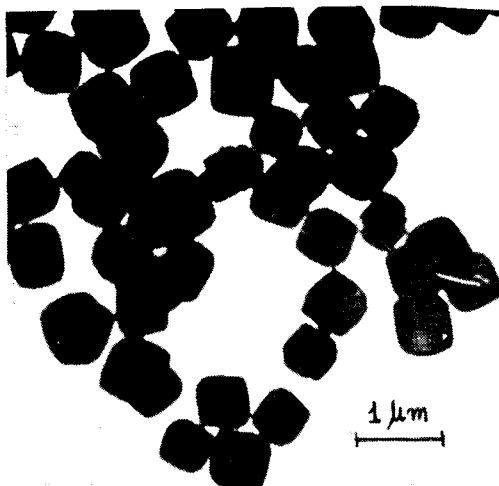


Figura 2. Fe_2O_3 $\bar{d} = 0,6 \mu\text{m}$.

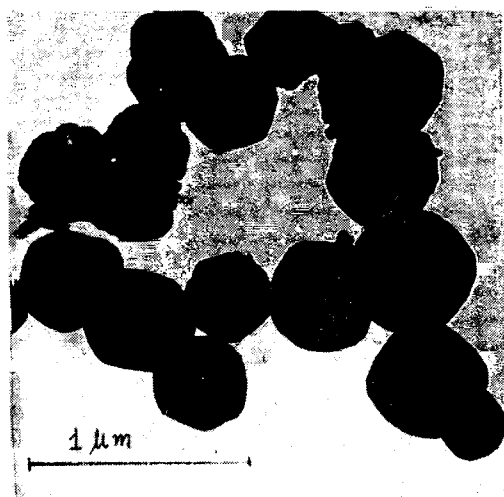


Figura 3. Fe_3O_4 $\bar{d} = 0,5 \mu\text{m}$.

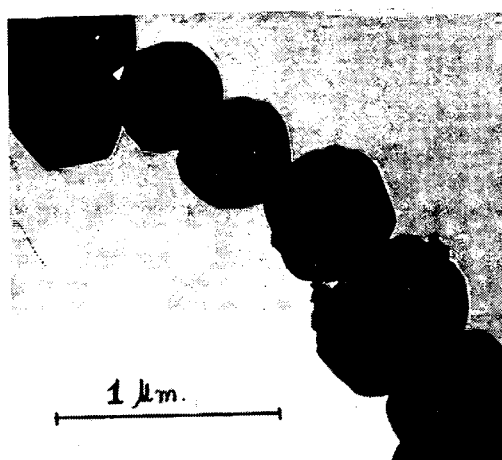


Figura 4. Fe_3O_4 $\bar{d} = 0,6 \mu\text{m}$.

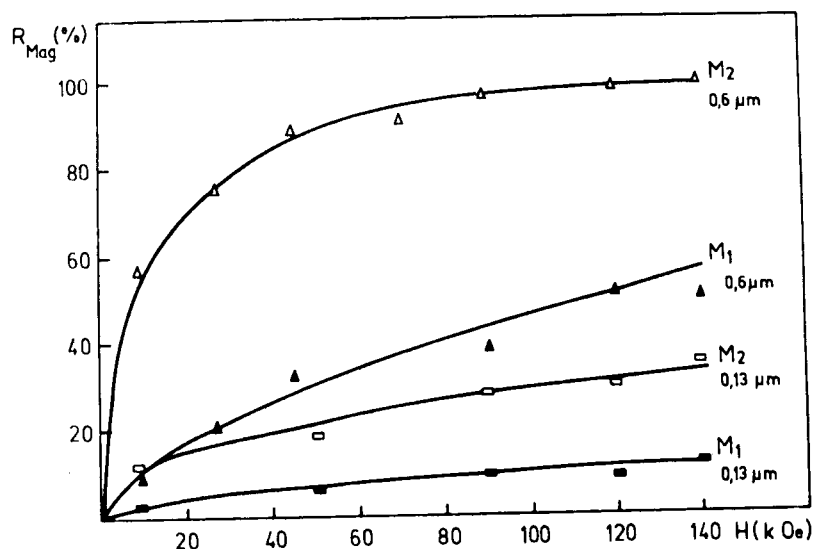


Figura 5. Retención magnética de suspensiones de Fe_2O_3 . Matrices M_1 y M_2 .

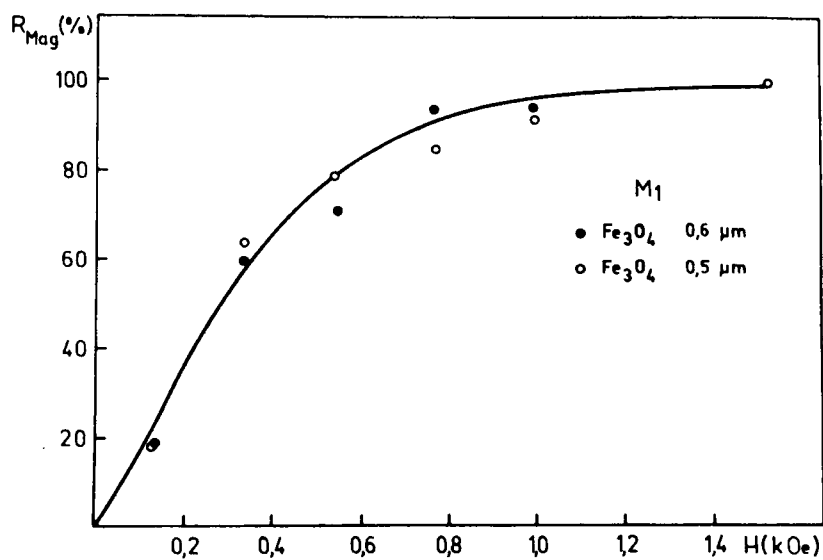


Figura 6. Retención magnética de suspensiones de Fe_3O_4 . Matriz M_1 .

ecuación del tipo de la establecida por Watson^{4,5}:

$$R_{\text{Mag}} = 1 - \exp - (K v_M / v_o) \quad (2)$$

donde v_M es la velocidad magnética de las partículas de radio R definida como:

$$v_M = \frac{2\chi M H R^2}{9 \eta a} \quad (3)$$

M : magnetización del alambre

H : campo magnético aplicado

a : radio del alambre

η : viscosidad del agua

χ : susceptibilidad volumétrica de las partículas

K : constante que depende de la matriz

El modelo de Watson considera a la retención gobernada por un balance entre las fuerzas magnética y viscosa. La ec. (2) se deriva para el caso en que el campo es paralelo a la velocidad del fluido y en el que existe una relación lineal entre v_M / v_o y el radio de captura de las partículas R_c^5 , definido como el radio con centro en el alambre tal que las partículas que se encuentran dentro del mismo se capturan.

Las curvas suaves representadas en las Figuras 5 y 6 fueron calculadas con la ec. (2) suponiendo los valores empíricos $K = 35$ para M_1 y 62 para M_2 .

Las variables utilizadas en función de H fueron obtenidas por Maxwell, Shalom y Kelland para M^6 y por Nasset y Finch para $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^7$. Los valores de $\chi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ se calcularon con las curvas de magnetización de suspensiones de Fe_3O_4 de Elmore⁸ y la magnetización de saturación de 484 emu/cm³.

Los valores de retención magnética calculados para Fe_2O_3 de 0,13 μm con $K = 35$ para M_1 y $K = 62$ para M_2 resultaron muy inferiores a los experimentales. La excelente concordancia que muestra la Figura 5 se obtuvo considerando que se produjo una pequeña contaminación con partículas de mayor tamaño, equivalente a un incremento en el diámetro de 0,13 μm a 0,16 μm . Esto implicaría, por ejemplo, la presencia de una partícula de 0,6 μm en 580 de 0,13 μm . Aunque la Figura 1 indica que la muestra presenta buena monodispersión, no es posible descartar la existencia de un pequeño número de

partículas de mayor tamaño o bien la formación de algún duplete que influiría de manera considerable en el diámetro promedio obtenido a partir de los volúmenes individuales de partícula.

La curva trazada en la Figura 6 corresponde a la ec. (2) con $K=35$ y diámetro de $0,6 \mu\text{m}$. La muestra Fe_3O_4 de $0,5 \mu\text{m}$ evidencia un comportamiento prácticamente idéntico a la de $0,6 \mu\text{m}$, lo que haría pensar en la presencia de una mayor proporción de agregados. En consecuencia, la curva calculada para $0,5 \mu\text{m}$, que por mayor claridad no se representó en la Figura 6, pasa por debajo de los valores experimentales.

La concordancia que muestra la Figura 6 para Fe_3O_4 de $0,6 \mu\text{m}$ con la curva calculada indicaría que también para el caso de campo perpendicular a la velocidad del fluido el comportamiento podría ser descrito con la ec. (2). Sin embargo, dado que en las Figuras 3 y 4 se puede observar que el grado de monodispersión de las muestras de Fe_3O_4 no es óptimo, sobre todo por la posible presencia de agregados, toda conclusión que sea muy dependiente del diámetro de partícula, como en este caso, debe ser tomada con mucha precaución.

La Figura 7 sintetiza los resultados obtenidos para ambas matrices y las suspensiones de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 de $0,5$ y $0,6 \mu\text{m}$. Los resultados para Fe_2O_3 de $0,13 \mu\text{m}$, que no fueron representados en la Figura 7, quedarían alineados con las rectas del gráfico si se utilizara la misma suposición que en el caso de la Figura 5

La recta para M_1 se trazó considerando sólo los valores de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 de $0,6 \mu\text{m}$. Se puede observar que la suspensión de Fe_3O_4 de $0,5 \mu\text{m}$ se aparta de la recta, posiblemente, como ya se mencionó anteriormente, por la presencia de un número considerable de agregados.

La linealidad observada en la Figura 7 implica que $R_c \propto v_M / v_o$, como fuera establecido por Watson para $0,1 < v_M/v_o < 1,5^5$. Se puede observar, sin embargo, que en este caso el límite experimental es inferior a $0,1$.

La información obtenida en el presente trabajo, que deberá ser complementada con un mayor número de muestras, parece indicar que la ec. (2)

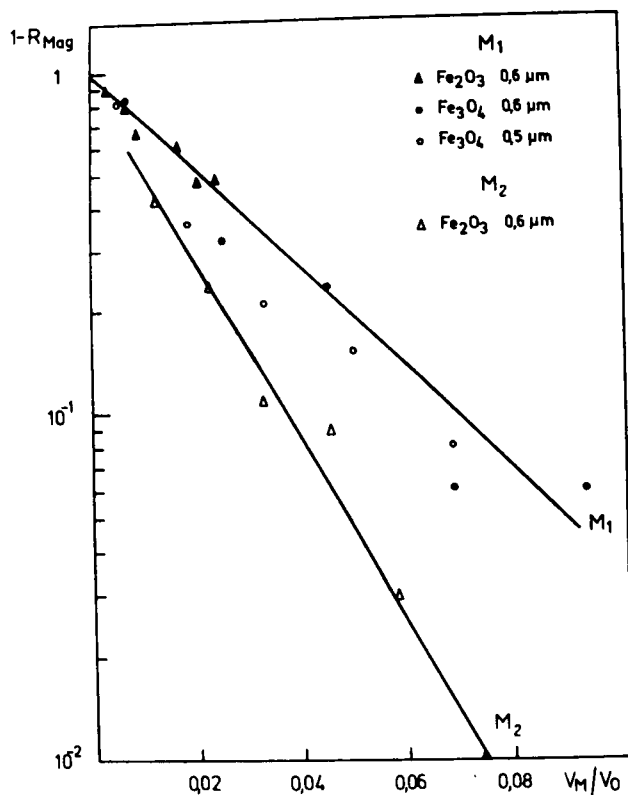


Figura 7. Relación entre retención y velocidad magnética.

es adecuada para describir el comportamiento de las suspensiones en el rango submicrónico.

Gráficos del tipo de la Figura 7 permiten evaluar en forma similar a lo indicado con respecto al parámetro α , por Maxwell, Shalom y Kelland⁶, la operación de un HGMS en el caso en que las fuerzas magnética y de arrastre viscoso gobiernen el depósito en el filtro. Este rango de predominio de dichas fuerzas corresponde al de interés en un PHWR.

- 1.- T.Sugimoto y E.Matijević, Journal of Colloid and Interface Science, 74 (1), 227 (1978).

- 2.- E.Matijević y P.Scheiner, Journal of Colloid and Interface Science 63 (3), 509 (1978).
- 3.- S.Alí y S.J.Liberman, "Determinación Espectrofotométrica de Fe en Bajas Concentraciones". IN-QR-C/17 (1981).
- 4.- J.H.Watson, J.Appl. Physics. 44, 4209 (1973).
- 5.- J.H.Watson, IEEE Trans. Magn. Vol.MAG-14, 240 (1978).
- 6.- E.Maxwell, A.Shalom y D.R.Kelland, IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-17, 1293 (1981).
- 7.- J.E.Nesset and J.A.Finch, Proc. Int. Conf. Fine Particle Processing, p. 1217 (1980).
- 8.- W.C.Elmore, Phys. Rev., 54, p. 1092 (1938).

47. FILTRACION MAGNETICA EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE
MAGNETITA. EFECTO DEL CAUDAL, CONCENTRACION Y
TEMPERATURA

R. Jiménez Rebagliati y S. J. Liberman

En toda central de potencia, la existencia de partículas sólidas provenientes de la corrosión de los materiales, genera una serie de inconvenientes ampliamente conocidos que los sistemas de limpieza convencionales no controlan eficientemente. Para evitar este problema y teniendo en cuenta que la mayoría de dichos productos de corrosión son ferro, ferri o paramagnéticos, se ha demostrado la conveniencia de utilizar filtros magnéticos que permiten operar en condiciones elevadas de presión y temperatura.

En la actualidad se encuentran instalados un número considerable de filtros magnéticos en varias centrales nucleares en Europa¹ así como en circuitos experimentales^{2,3,4}. La utilización de filtros de alto gradiente de campo para la purificación de diversos sistemas también está ampliamente difundida⁵.

Este trabajo es el comienzo de una serie de estudios destinados a evaluar la utilización de los filtros magnéticos en centrales nucleares. En una etapa previa al análisis del comportamiento del filtro en condiciones de presión y temperatura elevadas, hemos determinado la influencia del caudal, temperatura y concentración en la retención de magnetita de sus suspensiones acuosas, utilizando un filtro magnético con matriz de bolitas. Se determinaron parámetros de interés para la operación en planta y se encontró la constante característica $K \propto M_s \chi_p d^2$, donde M_s es la magnetización de las bolitas χ_p es la susceptibilidad de las partículas de "crud" y d el diámetro de las mismas, para un filtro de longitud L , con bolitas de diámetro D , bajo la acción de un campo magnético H_0 , con un fluido de viscosidad η circulando a velocidad v_∞ de acuerdo a ^{2,3}: $\ln(1 - E) = -K(H_0 L)/(D^2 \eta v_\infty)$ siendo E la eficiencia de retención.

Parte experimental

Se utilizó un filtro magnético como el esquematizado en la Figura 1, que consta de una matriz de 8 cm de largo compuesta por 180 g de bolitas de acero inoxidable de 0,31 cm de diámetro retenidas por dos difusores de nylon y colocadas en un tubo de acrílico de 2,4 cm de diámetro, situado simétricamente entre los polos de un imán permanente que proporciona un campo $H_0 = 1,28 \pm 0,02$ kOe.

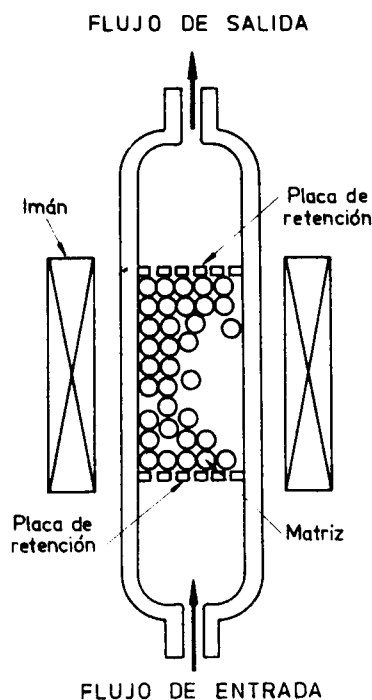


Figura 1.- Filtro Magnético.

Este filtro se montó verticalmente en un sistema hidráulico similar al utilizado en un trabajo anterior⁶.

Se hizo circular una suspensión de magnetita BDH en agua desionizada y se determinó la concentración de hierro a la entrada y salida del filtro por colorimetría utilizando el método del ácido tio-
glicólico o del reactivo TPTZ^{7,8} de acuerdo al rango de concentración de trabajo.

Se determinó el efecto del caudal a 20°C entre 0,9 y 5 l/min (3,3 - 18,4 cm/seg), el de la concentración entre 0,18 y 15 ppm y el de la temperatura de 20 a 85°C, a caudal constante de 5,0 l/min.

Para las filtraciones a temperatura ambiente, en todos los casos se utilizaron 200 l de suspensión, mientras que a temperaturas mayores el volumen fue de 50 l. Las eficiencias calculadas corresponden al promedio de 10 a 15 valores de eficiencias individuales obtenidas durante el transcurso de cada filtración, no observándose en ningún caso desviaciones superiores al 5% en cada una de estas determinaciones respecto del promedio.

Resultados y discusión

1.- Efecto del caudal

La Figura 2 muestra la relación entre la velocidad del fluido v_{∞} y la eficiencia de filtración E definida como:

$$E = (c_e - c_s)/c_e$$

donde c_e y c_s son la concentraciones de entrada y salida respectivamente.

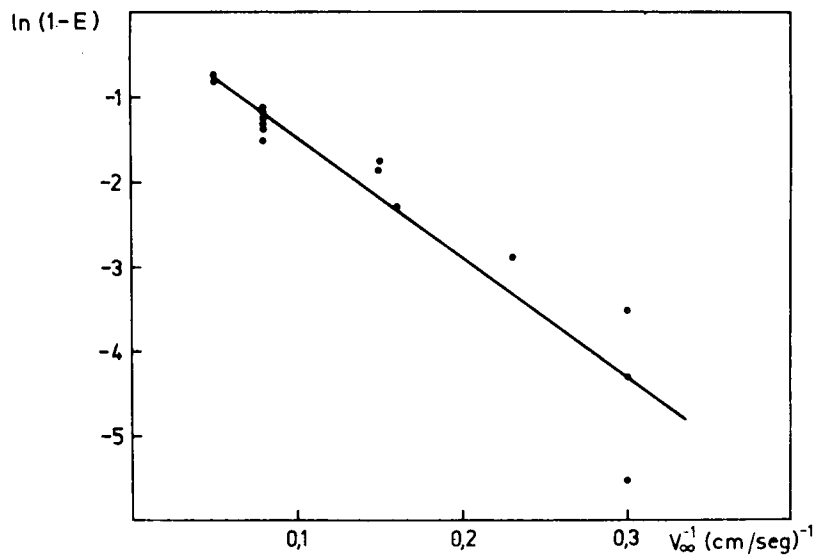


Figura 2.- Relación de la eficiencia de retención de magnetita con la velocidad del fluido.

La dependencia exponencial entre E y v_{∞} que muestra la Figura 2 corresponde a las predicciones del modelo teórico⁴ e indica una disminución en la retención con el caudal del fluido.

2.- Efecto de la concentración

La Figura 3 muestra la eficiencia de retención en función de la concentración para diversos caudales. Estos resultados indican en forma concluyente que para el bajo rango de concentraciones de trabajo, retención es independiente de la concentración.

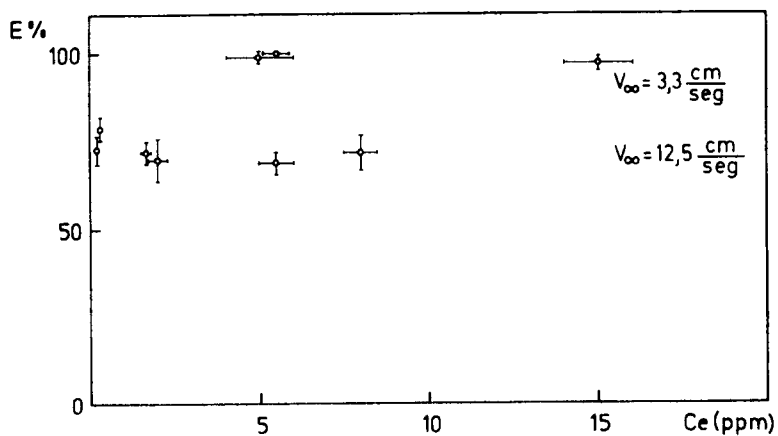


Figura 3.- Efecto de la concentración de magnetita en la eficiencia de retención

3.- Pérdida de carga y capacidad de los filtros

La pérdida de carga aumenta en forma aproximadamente lineal con la masa de sólido depositada, con incrementos entre 2 y 6 (cm de agua/cm de lecho) / (g de Fe_3O_4 /kg de bolitas).

En cuanto a la masa total de sólidos depositados, varían entre 2,3 y 10,5 g por kg de bolitas, dependiendo de la velocidad y concentración de la suspensión, no habiéndose llegado en ningún caso a saturar el filtro. Estos valores son superiores a los dados por Heitmann en KWU (2g de sólido por kg de bolitas) para bolitas de 6 mm de diámetro y velocidades en el rango 20-40 cm/seg. La diferencia seguramente es una consecuencia de las condiciones más desfavorables para el depósito de sólidos en este último caso.

Estos resultados de pérdida de carga para diferentes masas de depósito en la matriz son indispensables para el diseño de los filtros de planta.

4.- Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura en la retención de magnetita a caudal constante, que se manifiesta a través del cambio en la viscosidad η del medio, se muestra en la Figura 4.

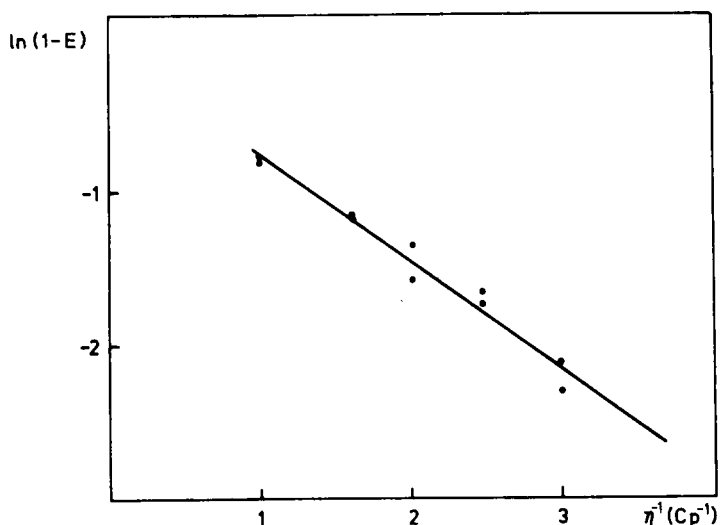


Figura 4.- Influencia de la viscosidad en la retención de magnetita.

La dependencia exponencial de la viscosidad con la eficiencia indica un aumento en la retención con la temperatura y está de acuerdo a lo previsto por el modelo de retención de partículas en un gradiente de campo magnético, considerando los cambios de las propiedades magnéticas y viscosidad con la temperatura⁴.

5.- Estimaciones para operación en planta

Con los resultados experimentales obtenidos se puede realizar una estimación para el filtro magnético a instalar en la purga del condensador de la C.N.A. II,*cuyas características y ubicación son similares a las señaladas por Heitmann¹.

Este filtro utiliza un campo magnético $H_0 = 1,88$ kG equivalentes a $1,5 \times 10^5$ Amp/m, tiene una longitud de matriz $L = 110$ cm, un diámetro de esferas $D = 6$ mm, temperatura de operación entre 50° y 60°C y caudal de trabajo entre 10,3 y 22,7 cm/seg. De acuerdo con nuestros resultados experimentales tal filtro debiera operar con una eficiencia entre 99% y 100%. Estas estimaciones están hechas suponiendo que las partículas a retener tienen un tamaño similar al de la magnetita comercial utilizada en nuestros experimentos y cuyo diámetro aproximado es de $1\ \mu\text{m}$. Un tamaño menor de partícula como así también una variación en la naturaleza de la misma (Fe_2O_3 en lugar de Fe_3O_4) provocarían una disminución de la eficiencia.

Para filtrar partículas más pequeñas y/o de menor susceptibilidad, es aconsejable utilizar matrices formadas por fibras de acero magnetizable y campos magnéticos superiores, como lo han demostrado experiencias recientes realizadas con suspensiones de Fe_2O_3 monodispersa.

Conclusiones

- a) Se verificó el modelo teórico del filtro magnético respecto del caudal y la temperatura.
- b) Se encontró que la retención del filtro es independiente de la concentración.
- c) Se determinaron las constantes empíricas del filtro lo que permite

* Con posterioridad a este trabajo se decidió no instalarlo.

predecir la operación del mismo en condiciones de planta.

- 1.- H.G.Heitmann "Operating Experience with Electromagnetic Separators and their Application in the Water Steam Systems of Power Stations" Proc. 33RD Internat. Water Conf. P.17, Pittsburgh (1972).
- 2.- H.E.Thexton "High Temperature Filtration" in "Activity Transport in Candu's" AECL 5113, p.59. Sep. (1975).
- 3.- E.J.Mouskal y W.T.Bourns., "High Flow Temperature Magnetic Filtration of the Primary Heat Transport Coolant of the Candu Power Reactors" BNES, Internat. Conf. Water Chem. of Nuclear Reactor Systems p.273 - 283. Octubre (1977).
- 4.- L.Dolle, P.Grandcollot, J.Chenouard, R.Darras. "Extraction of Insoluble Corrosion Products from the Water Circuits of Nuclear Power Station by Electromagnetic Filtration" Proc. of "The Second World Filtration Congress". p.617, London (1979).
- 5.- J.A.Oberteuffer. "Magnetic Separator: A Review of Principles, Devices and Applications". IEEE Trans. Magnetics. vol MAG 10, p. 223 (1974).
- 6.- R.Barbieri, E.J.Bercovich, E.K. de Blanco, y S.J.Liberman.
"Influencia de la Interacción Superficial en el Depósito de Magnetita en Filtros Granulares de Grafito". CNEA NT 14/81 p. 192 (1981).
- 7.- Manual de Técnicas de laboratorio C.N.A.
- 8.- S.Ali y S.J.Liberman. "Determinación Espectrofotométrica de Fe en bajas Concentraciones". IN-QR-C/17 (1981).

48. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA RETENCION DE MAGNETITA EN LECHOS GRANULARES DE GRAFITO

J. M Grimaux y S. J. Liberman

Este trabajo es la continuación de una serie de estudios destinados a sistematizar el comportamiento de los filtros granulares de grafito y determinar la factibilidad de su utilización como método de filtración caliente en las centrales nucleares.

Hasta el presente hemos descripto al filtro desde un punto de vista fenomenológico, estudiando el efecto del caudal¹, granulometría del lecho, morfología del depósito² e interacciones superficiales³ con suspensiones acuosas de magnetita comercial a temperatura ambiente.

En este trabajo se completa la evaluación de los filtros hasta temperaturas de 80°C, utilizando suspensiones de magnetita sintética monodispersa. Se estudió el efecto de la temperatura y los resultados fueron interpretados considerando las diversas fuerzas que actúan sobre las partículas en suspensión y que gobiernan su depósito en el gránulo colector⁴. Asimismo se identificaron una serie de factores responsables de la disminución en la eficiencia de los filtros que aclararían las discrepancias citadas en la bibliografía^{5,6}.

Experimental

Se utilizó un sistema de filtración que ha sido descripto previamente³, habiéndose adicionado el pulmón separador de burbujas que muestra la Figura 1 a la salida de la bomba, para optimizar el flujo constante e impedir la entrada de burbujas en el filtro. El sistema, además, fue aislado de las vibraciones producidas por la bomba. habiéndose comprobado que ese efecto producía una disminución en la eficiencia del filtro.

Se utilizó grafito Union Carbide, de la granulometría 18-25 que fuera indicada óptima para la retención², que debió hervirse con agua previa a su colocación en el filtro, para eliminar el aire que queda adherido a los gránulos, factor que también provoca un menor depósito en

el filtro.

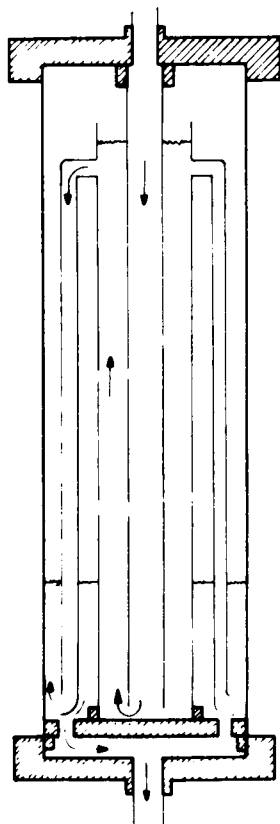


Figura 1. Pulmón separador de burbujas

Se filtró "crud" sintético utilizando una muestra de magnetita monodispersa de $1\text{ }\mu\text{m}$ preparada de acuerdo a una técnica desarrollada recientemente⁷. Para evitar el efecto de agregación magnética de las partículas, las muestras fueron desmagnetizadas por aplicación de un campo magnético oscilante. Las concentraciones de trabajo fueron del orden de 50 ppb y los análisis a la entrada y salida del filtro se realizaron con un espectrofotómetro Zeiss DM4 utilizando la absorción del complejo $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2^{2+}$ a 595 nm. Cada valor de eficiencia corresponde a un promedio de alrededor de 8 mediciones individuales durante el transcurso de una filtración de 25 a 50 l de suspensión. Las variaciones en las pérdidas de carga totales fueron despreciables como consecuencia del bajo contenido de sólido depositado.

Se trabajó a un caudal constante de 0,27 l/min ($v = 1$ cm/seg) y a temperaturas entre 20 y 80°C, determinadas a la salida del filtro.

Resultados y Discusión

1. Efecto de la temperatura

El aumento de la eficiencia de retención E con la temperatura se puede observar en la Figura 2 que muestra la variación del coeficiente de filtración λ ($\lambda = -L^{-1} \ln(1-E)$, $L = 25,6$ cm de longitud del filtro) con la viscosidad del fluido. Este aumento, que contradice el efecto observado por Darras y col⁶., corresponde fundamentalmente a una disminución en las fuerzas de arrastre viscoso sobre las partículas en el fluido y está de acuerdo a lo establecido incluso por los modelos más simplificados de filtración en lecho profundo.

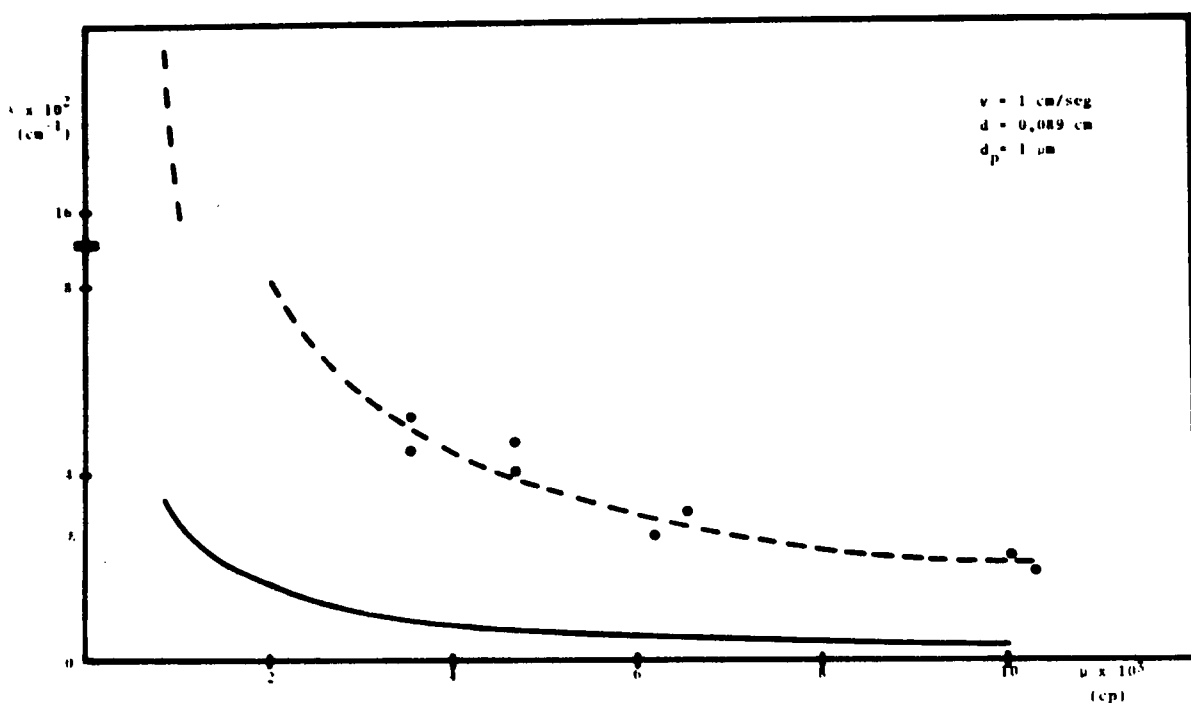


Figura 2. Relación entre coeficiente de filtración y viscosidad

La curva llena en la Figura 2 muestra el coeficiente de filtración calculado de acuerdo al modelo de Rajagopalan y Tien⁴ λ_{RT} , que consiste en un modelo de celdas esféricas en donde las partículas se depositan bajo

la acción de un flujo hidrodinámico considerando las fuerzas de interacción superficial, gravitacional, de arrastre viscoso y los efectos de difusión de partículas e intercepción. Este modelo no considera el atrapamiento de partículas en los poros del filtro o en las grietas del gránulo.

Se puede observar que el modelo corresponde en forma cualitativa a los resultados experimentales, aunque los valores de λ son sensiblemente superiores.

La curva de trazos en la Figura 2 corresponde a $\lambda = 6 \lambda_{TR}$. Esta curva que ha sido continuada hasta valores de viscosidad correspondientes a 573°K, para poder hacer predicciones de comportamiento a la temperatura de planta, muestra una concordancia excelente con los resultados experimentales. Si bien el factor 6 es empírico, existen una serie de condiciones experimentales que no han sido contempladas en el modelo y que contribuyen al aumento del coeficiente de filtración dado por la teoría:

i) los gránulos de grafito no son esféricos y presentan irregularidades favorables para el depósito de partículas, como se ve en la Figura 3, que muestra la adhesión de una partícula de magnetita en una grieta del grafito.

ii) las partículas de magnetita no son completamente esféricas, además la formación de agregados ya sea en suspensión o como consecuencia de la interacción de partículas en el filtro, como se muestra en la Figura 4, también favorecen el aumento del depósito obstruyendo los poros.

2. Consideraciones para la operación en planta

Durante el transcurso de este trabajo se han podido identificar y superar una serie de factores experimentales, indispensables para asegurar una adecuada operación en planta, que determinan una disminución en la eficiencia de retención de los filtros y que permitirían aclarar las discrepancias citadas en la bibliografía^{5,6}.

Las siguientes recomendaciones deberán tenerse en cuenta previa a la instalación del filtro:

a) deberá acondicionarse adecuadamente el grafito, así como impedir el pasaje de gas a través del mismo, para evitar la adhesión de burbujas a su superficie.

b) deberán impedirse fluctuaciones bruscas de presión que ocasionan el desprendimiento de los depósitos.

Para realizar una estimación de la eficiencia de retención de un filtro en condiciones de planta, se puede utilizar la Figura 2. Los valores de λ extrapolados a 593°K y que deberán ser corroborados en circuitos a presión y temperaturas elevadas, indican que un filtro de grafito, de 80 cm de diámetro y 1 m de longitud, con gránulos de 0,89 mm de diámetro, que opere a un caudal de 5 Kg/seg, tendrá una eficiencia de 98-99 % para partículas en suspensión de tamaños 0,4-1 μm . La pérdida de carga inicial será del orden de 2 m de agua, que aumentará posiblemente a 3,5 m para un depósito de 5 g de sólido/Kg de grafito. Este resultado es concluyente en cuanto a la conveniencia de utilizar estos filtros.



Figura 3



Figura 4

Microfotografías de magnetita depositada sobre grafito

- 1.- R.Barbieri., E.K. de Blanco., R.Grosso., y S.J.Liberman "Filtración de Suspensiones de Magnetita a través de Lechos Granulares de Grafito a Temperatura Ambiente "VIII Reunión Científica Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires Noviembre 1979.
- 2.- R.Barbieri., R.Bercovich., E.K.de Blanco., y S.J.Liberman., "Influencia de la Interacción Superficial en el Depósito de Magnetita en Filtros Granulares de Grafito. XV Sesiones Químicas Argentinas. Tucumán, sept. (1980)
- 3.- R.Barbieri., E.J.Bercovich., S.J.Liberman "Efecto de la Granulometría del Lecho y Morfología del Depósito en la Filtración de Magnetita a través de Lechos Granulares de Grafito. IX Reunión Científica Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, noviembre (1980)
- 4.- R.Rajagopalan y Tien C. "Trajectory Analysis of Deep Bed Media Using the Sphere-in-Cell Porous Media Model" AIChE. J. 22, 523 (1976)
- 5.- R.E.Heathcock., C.S.Lacy "Graphite Bed for Coolant Filtration at High Temperature" BNES. International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems p. 265 (1977)
- 6.- R.Darras., L.Dolle., J.Chenouard y F.Laylavoix., "Recent Improvements in the Filtration of Corrosion Products in High Temperature Water and Application to Reactor Circuits. Id. p. 295 (1977)
- 7.- E.Matijevic., Comunicación Personal (1980)

49. INFLUENCIA DE LA RELACION DE TAMAÑOS GRANO/PARTICULA
EN LA RETENCION DE OXIDOS DE HIERRO EN LECHOS PROFUN-
DOS DE GRAFITO

J.M.Grimaux, E.K. de Blanco y S.J.Liberman.

En este trabajo se estudió la influencia de la relación de tama-
ños grano/partícula en la retención de magnetita y hematita en lechos profun-
dos de grafito. Los resultados obtenidos son comparados con los que predice
el modelo de Tien y Rajagopalan¹.

Experimental:

Se usó un sistema de filtración que consta de 1 tubo de nylon o
acrílico, donde se colocó el grafito filtrante, un tanque de alimentación, 1
tomamuestras a la entrada con caudal de muestreo constante, para evitar per-
turbaciones en el sistema debido a variaciones en el caudal del líquido a
filtrar y dos salidas conectadas a los extremos de un transductor diferencial
para medir la pérdida de carga en el filtro. (Figura 1).

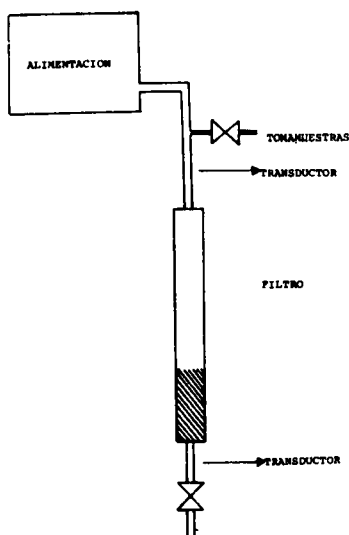


Figura 1.- Filtro de grafito.

La impulsión del fluido a través del filtro se hizo mediante la acción de la fuerza de gravedad. Se ha observado en estudios anteriores que la perturbación que producen las vibraciones de una bomba disminuye los valores de eficiencia².

Debe señalarse que los resultados que se obtienen con bomba como sistema de impulsión son más realistas para la estimación de eficiencias en condiciones de planta. Sin embargo, estos resultados no son convenientes cuando se trata de utilizarlos en modelos teóricos de filtración.

Se trabajó a temperatura ambiente con velocidad de acercamiento del fluido al filtro constante igual a 1 cm/seg.

Se utilizó grafito de la Union Carbide el cual fue tamizado en las fracciones de 14/18 (1,41 - 1,00 mm), 18/25 (1,00 - 0,707 mm), 25/35 (0,707 - 0,500 mm) y 35/50 (0,500 - 0,297 mm) mesh y suspensiones monodispersas de magnetita (previamente desmagnetizada por acción de un campo magnético oscilante) de 0,45 , 0,98 y 2 μm y de hematita de 0,10 , 0,60 y 1,25 μm ^{2,3}.

Las concentraciones de trabajo variaron entre 1 ppm y 30 ppb para lograr condiciones lo más cercanas posibles a las de operación de la Central Nuclear Atucha y para poder determinar coeficientes de filtración iniciales; es decir, a filtro limpio.

Para las medidas de eficiencia se utilizó el mismo método analítico que fuera descripto con anterioridad⁴.

Los valores experimentales del coeficiente de filtración λ son promedio de, por lo menos, 2 filtraciones independientes, mientras que para cada filtración, resulta del promedio de, por lo menos, 6 determinaciones de eficiencia.

Resultados y discusión:

En la Figura 2 uno se presenta un gráfico de coeficiente de filtración en función del diámetro de partícula d_p teniendo como parámetro los diámetros de grano d_G . En todos los casos, el coeficiente de filtración aumenta con el diámetro de partícula.

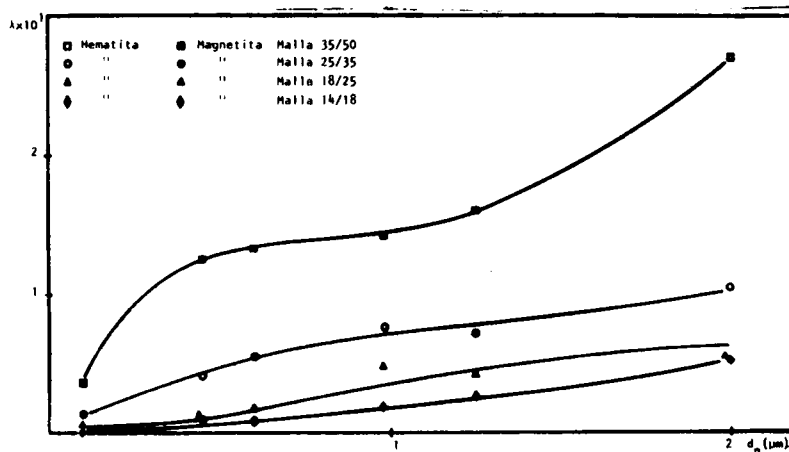


Figura 2.- Relación entre coeficiente de filtración y diámetro de partícula.

Se puede observar también que el coeficiente de filtración disminuye al aumentar el diámetro de grano. Esto se debe principalmente al hecho que, a menor diámetro de grano, mayor número de colectores por unidad de volumen y, en menor medida, al aumento de eficiencia de colector único previsto por la teoría¹.

Es interesante destacar que los valores obtenidos para magnetita y hematita caen dentro de las mismas curvas, lo que indica que la adhesión no depende del tipo de óxido y que el efecto de la agregación magnética ha sido eliminado.

En la Figura 3 se observa un caso típico de comportamiento del coeficiente de filtración con el diámetro de grano para partículas mayores de 1 μm . La curva llena es la representación gráfica del modelo de Tien y Rajagopalan y la línea punteada es la misma curva multiplicada por un factor 10. Se observa que, aunque los valores son mucho más altos que los que predice la teoría, el comportamiento es similar. Esta discrepancia, como ya fuera indicado anteriormente⁴ se atribuye a que en el modelo teórico no se tiene en cuenta la rugosidad de los granos y la agregación de partículas.

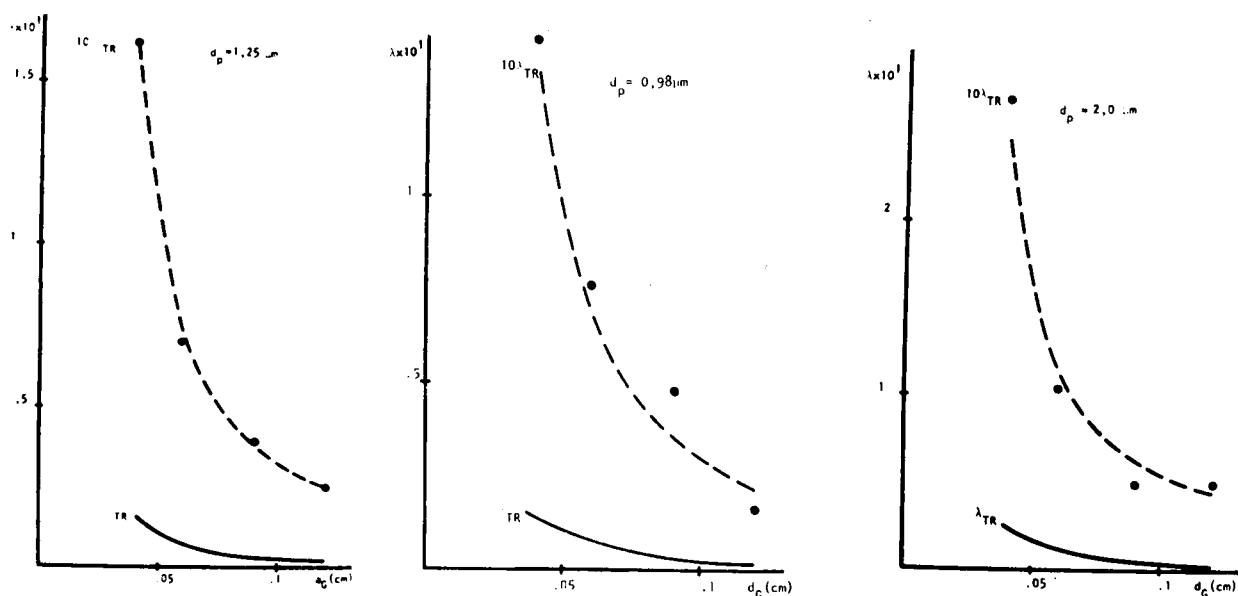


Figura 3.- Relación entre coeficiente de filtración y diámetro de grano.

En el estudio anterior se obtuvo un factor de correlación de 6 para magnetita de $1 \mu m$ y grafito 18/25 en lugar de 10 que muestra la Figura 3. La diferencia debe ser consecuencia de la perturbación que introduce la bomba en el primer caso.

Para partículas submicrónicas la comparación con el modelo de Tien y Rajagopalan no resulta tan clara: hemos encontrado que el factor empírico de correlación disminuye cuando la relación d_p/d_G se hace menor.

Este resultado estaría indicando que el efecto de rugosidad se hace menos importante cuando disminuye la relación d_p/d_G .

Conclusiones:

Se comprobó que el coeficiente de filtración no depende del tipo de óxido sino solamente de la relación tamaño de grano/tamaño de partícula a temperatura y caudal constantes.

Se determinó en forma cuali y cuantitativa el comportamiento de

estos filtros para el rango de diámetro de partícula que existen en los reactores nucleares.

- 1.- R.Rajagopalan y Tien C. "Trajectory Analysis of Deep Bed Media using the Shpere in Cell Porous Media Model" AICHE.J.22, 523 (1976).
- 2.- T.Sugimoto y E.Matijević "Formation of uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels" Journal of Colloid and Interface Science, 74 (1), 227, 1978.
- 3.- E.Matijević y P.Scheiner - Journal of Colloid and Interface Science 63 (3), 509, 1978.
- 4.- J.M.Grimaux y S.J.Liberman. "Influencia de la temperatura en la retención de magnetita en lechos granulares de grafito", X Reunión Científica A.A.T.N. Bahía Blanca, Nov (1981).

50. DEGRADACION TERMICA DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO DE USO EN SISTEMAS DE LIMPIEZA

R. Fernández Prini y P. Schulman.

Introducción

Las resinas de intercambio iónico son frecuentemente utilizadas para mantener condiciones de alta pureza en sistemas acuosos que operan cíclicamente. El uso prolongado de las resinas puede conducir a su deterioro, dificultando la operación de los lechos e introduciendo impurezas con el consiguiente empobrecimiento en la calidad de fluido procesado, siendo posible fuente de problemas en la operación de las plantas.

Por ello es importante conocer la estabilidad térmica y radiolítica de las resinas y la naturaleza y cantidad de los productos de degradación que se generan los que pueden contaminar el efluente.

El efecto de la radiación sobre las resinas poliestirensulfónicas ha sido estudiado por diversos autores^{1,2} en particular con referencia a la pérdida de capacidad de las resinas sometidas a campos de radiación.

En este trabajo se analiza el efecto de la temperatura en resinas de intercambio aniónicas y catiónicas fuertes (del tipo poliestirensulfónicas y polivinilbencil trimetilamonio).

Se llevaron a cabo experiencias de termólisis en tubos de vidrio o de acero inoxidable cerrados a la temperatura de 95°C y 250°C.

En todos los casos, las resinas se analizaron luego de siete días de calentamiento.

Los productos no aparecían distintos a las resinas originales excepto el tamaño algo menor de las perlas de resina.

Se hicieron estimaciones sobre la solubilización de las resinas

que se resumen en la Tabla 1. Se utilizó la técnica de espectroscopía IR para identificar los grupos funcionales en el sólido remanente o en el fluído extraído. En particular el filtrado fue sometido a un tratamiento con solventes para separar los compuestos iónicos o fuertemente polares de los que no lo son. Las resinas sólidas se molieron y mezclaron con KBr para preparar pastillas para la observación espectroscópica. En general las observaciones de las resinas tratadas a 95°C y 250°C fueron análogas cualitativamente, siendo mayor la degradación observada en las tratadas a mayor temperatura.

Resinas Aniónicas Fuertes

En la Figura 1 se comparan los espectros de la resina sólida trata-

Tabla 1.- Degradación Térmica de Resinas de Intercambio iónico después de una semana de calentamiento.

Tipo	Resina	Temperatura operacional máxima	Temperatura de degradación	Solubilidad %	Humedad %	Pérdida de capacidad %	Ión SO_4 %
Aniónica Fuerte	M-500/oH original	70°C	---	0.1	60.7	---	---
	M-500/oH	---	95°C	1	53.7	14	---
	M-500/oH	---	250°C	31	3.4	100	---
Catiónica Fuerte	S-100/ H^+ original	120°C	---	0.1	57	---	---
	S-100/ H^+	---	95°C	1	48.3	1	0.07
	S-100/ H^+	---	250°C	27	6	pérdida total (por IR)	---
	S-100/ Li^+	---	---	---	42	---	---
	S-100/ Li^+	---	250°C	36.5	30.1	56	65

da siete días a 250°C con el de una resina aniónica no degradada. La ausencia de la banda 890 cm^{-1} en el espectro de la resina tratada, indica la pérdida total de los grupos sustituyentes $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ que actúan como grupos funcionales. Esto coincide con la pérdida de capacidad de intercambio notada (Tabla 1). La variación de la intensidad de las bandas 3440 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones O-H de estiramiento y deformación de H_2O está de acuerdo con los datos de humedad observados (Tabla 1).

Otro indicador notable es la aparición de banda correspondiente a carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) que muestran los efectos de pirólisis del material.

El análisis de la fase líquida extraíble mostró similitudes con los productos de degradación radiolítica encontrados por Litowska³ y Kazanjian⁴. Se encuentran bases débiles de nitrógeno solubles que deben originarse en la hidrólisis de los grupos funcionales así como también dobles ligaduras probablemente por ruptura directa de las cadenas de polímero. Aparecen también productos solubles provenientes de la degradación oxidativa de la matriz de la resina en los que se encuentran grupos $-\text{C}=\text{O}$ a 95°C y evolución de gas CO_2 a 250°C. Se encuentran también uniones C-O-C de tipo éter.

Resinas Catiónicas Fuertes

Para estas resinas se analizaron las formas H^+ y Li^+ . En el primer caso a 250°C se produjo una solución muy ácida con ataque de la celda de acero inoxidable. Esto impidió la determinación de grupos sulfato en el líquido resultante, pero del espectro IR queda claro que cuando la resina está en forma hidrógeno, la pérdida de grupos funcionales es muy importante. También es evidente que para esta forma iónica, la pirólisis produce una apreciable disminución de entrecruzamiento (1426 cm^{-1}). En fuerte contraste la resina catiónica en forma litio conserva casi un 50% de capacidad de intercambio, lo que se verifica tanto por su espectro IR cuanto por la determinación directa de su capacidad de intercambio.

También en este caso los datos de humedad observados coinciden con las intensidades de las bandas espectrales correspondientes al agua como

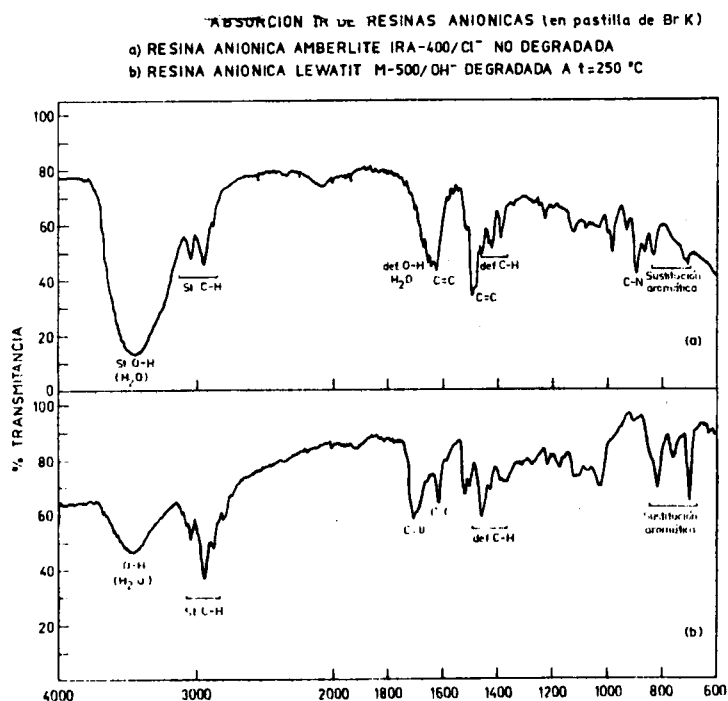


Figura 1

en el caso de las aniónicas (Tabla 1). En el líquido extraíble a 95°C se observan compuestos sulfónicos solubles y sulfato, a 250°C el único compuesto obtenido es sulfato (a partir de los grupos funcionales). La degradación de la resina catiónica muestra la presencia de grupos éter -C-O-C- como en el caso de las resinas aniónicas, pero prácticamente no se observan grupos -C=O.

Conclusiones

Los estudios realizados y su correlación con la literatura muestran una similitud entre los mecanismos de degradación radiolítica y termolítica de las resinas de intercambio iónico. Algunos de los productos de descomposición, los menos hidrofílicos son idénticos para la descomposición de las catiónicas y los de las aniónicas. La resina aniónica se degrada totalmente dando lugar a productos oxidados y perdiendo totalmente su capacidad de intercambio. La catiónica en forma ácida pierde su poder de intercambio y prácticamente se obtiene poliestireno lineal como producto sólido final en

ESPECTRO DE ABSORCION IR DE RESINAS CATIONICAS (en pastilla de BrK)

a) RESINA CATIONICA AMBERLITE IR-120/ Na^+ NO DEGRADADA

b) RESINA CATIONICA LEWATIT S-100/ Li^+ DEGRADADA A $t=250^\circ\text{C}$

c) RESINA CATIONICA LEWATIT S-100/ H^+ DEGRADADA A $t=250^\circ\text{C}$

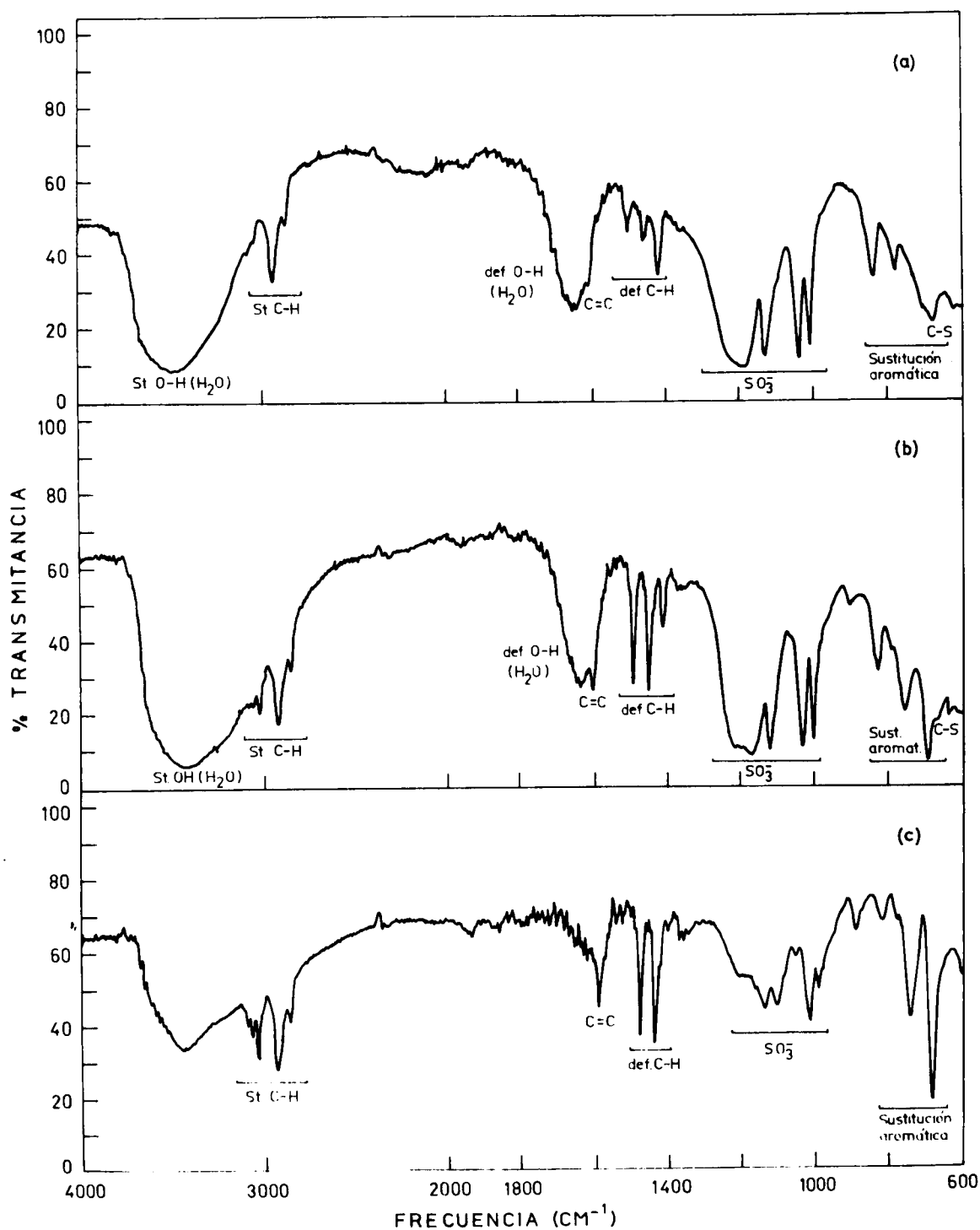


Figura 2
- 286 -

la forma litio, esta resina retiene su capacidad de intercambio parcialmente, mostrando al mismo tiempo una estructura menos degradada que la aniónica. Estas observaciones corroboran la recomendación general de que las resinas catiónicas pueden operarse a mayor temperatura. Se hace evidente que esta diferencia surge del diferente método de síntesis, ya que en las resinas aniónicas, la etapa de clorometilación produce reacciones laterales que resultan en la formación de nuevas uniones intermoleculares entre las cadenas del polímero. De este modo las propiedades de la resina aniónica dependen tanto del copolímero original como de las etapas de síntesis. Es indudable que la degradación térmica de las resinas de intercambio iónico puede contribuir a la introducción de contaminantes en el circuito correspondiente, los que como en el caso del azufre y el nitrógeno pueden generar productos agresivos. Por otra parte, la degradación térmica de las resinas lleva a pérdida de eficiencia en sistemas de limpieza

- 1.- G.R. Hall y M. Streat.; J.Chem.Soc. B 5205-5211 (1963).
- 2.- L.L. Smith y H.J. Groh.; USAEC Report DP-594, Savannah River Laboratory, Aiken S.C. (1961).
- 3.- A. Narebska, A. Basinsky y M. Litowska.; Nucleonika 15 (2) 177-187 (1970).
- 4.- A.R. Kazanjian.; USAEC Report RFP 2652, Rocky Flats Division, Golden, Colorado (1978).

51. DESCOMPOSICION HIDROTERMICA DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

R. Fernández Prini, C. Rozenberg de Pattin y P. Schulman

Introducción

El uso en Centrales Nucleares de resinas de intercambio iónico fuertes (IXR) tipo poliestirénicas en los sistemas de tratamiento de agua, en el circuito secundario, y sistemas de purificación del refrigerante y moderador en el circuito primario, junto con los estrictos requerimientos en cuanto a la calidad del agua circulante, ha conducido a tener en cuenta los peligros de contaminación provenientes de la descomposición de los materiales IX de las resinas. Estos productos originados en el calentamiento de las columnas, producidos por problemas operacionales, o por el arrastre del material a las zonas de alta temperatura del circuito pueden también dañar la eficiencia de las columnas.

El presente trabajo estudia las características de los líquidos que se obtienen al calentar en agua las resinas, analizando las variaciones de pH, conductividad, absorbancia en 226 nm, residuo no-volátil, sulfato y carbonato.

Las resinas estudiadas fueron aniónicas fuertes en su forma -OH, catiónicas fuertes en su forma H^+ o Na^+ y lechos mixtos.

Parte Experimental

Las muestras formadas por 20 cm³ de resina acondicionada previamente y 100 cm³ de agua destilada, contenidas en celdas herméticas de acero inoxidable, se calentaron entre 90 y 250°C, durante períodos que variaron entre 1 a 7 días en un horno de temperatura controlada. Cuando se estudiaron resinas catiónicas en forma (H^+) las celdas fueron protegidas con camisas de teflon. En las soluciones resultantes una vez enfriadas y filtradas se determinó pH con un peachímetro Orion Modelo 601 digital, conductividad mediante un puente General Radio, absorbancia con equipo SHIMADZU Digital de doble haz y

residuo no-volátil, sulfato y carbonato en forma gravimétrica.

Resinas Catiónicas

Ambas formas (H^+ o Na^+) dan lugar a soluciones definidamente ácidas en todo el rango de temperaturas estudiado. La forma (H^+) más fuertemente ácidas que las (M^+).

La cantidad de productos iónicos generados indican una descomposición mucho mayor en la forma (H^+) que en la forma (M^+). Esta última no produce iones $SO_4^{=}$ por debajo de $120^\circ C$ después de 4 días de hidrocalentamiento (menos que 0,1% de grupos ionogénicos descompuestos). Las diferencias entre ambas formas son mayores por debajo de 200° . Por otra parte la cantidad de productos no iónicos generados es mucho mayor en la forma (M^+) que en la forma (H^+) (Figura 1). Es bien claro que en ambos casos el medio resultante se vuelve potencialmente muy agresivo.

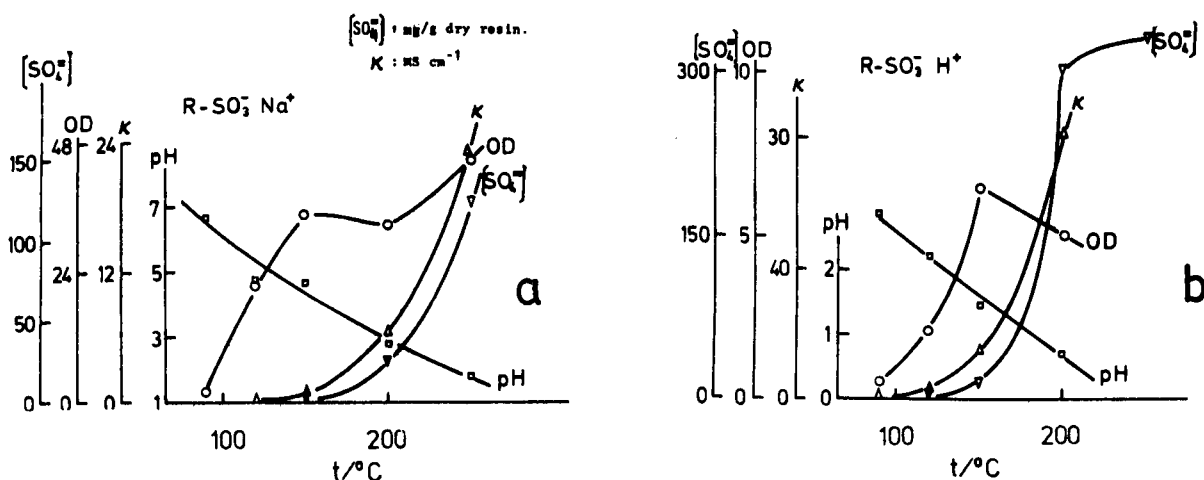


FIGURA 1

Características del medio en contacto con la resina de intercambio catiónica durante 4 días a diferentes temperaturas. (a) Forma iónica (Na^+). (b) Forma iónica (H^+). $\square$ pH; Δ Conductividad; (K) en $ms\ cm^{-1}$; O densidad óptica (OD) para cel^lulas de 1 cm de paso; ∇ $SO_4^{=}$ en mgr/gramo de resina seca.

Resinas Aniónicas

La descomposición de esta resina da lugar a soluciones alcalinas cuyo pH varía entre 10,4 y 11,6 y la conductividad $< 3,0 \text{ mS cm}^{-1}$ (implica una concentración en OHNa equivalente de 0,1 a 0,2 mmoles por gr de resina seca). El hecho de que estos valores estén acotados se debe a la naturaleza débil de la base que se produce por descomposición de la resina, a su volatilidad y también a la formación de CO_2 durante la descomposición hidrotérmica, observado en el trabajo Fernández Prini-Schulman¹, que neutralizaría el efecto alcalinizante de la base.

El residuo no volátil es mayor que en el caso de la resina catiónica pero pasa por un máximo y por encima de 150°C decrece notablemente. Esto también es debido a la tendencia a producir productos inorgánicos (CO_2 , NH_3) cuando el tratamiento es más pronunciado (Figura 2).

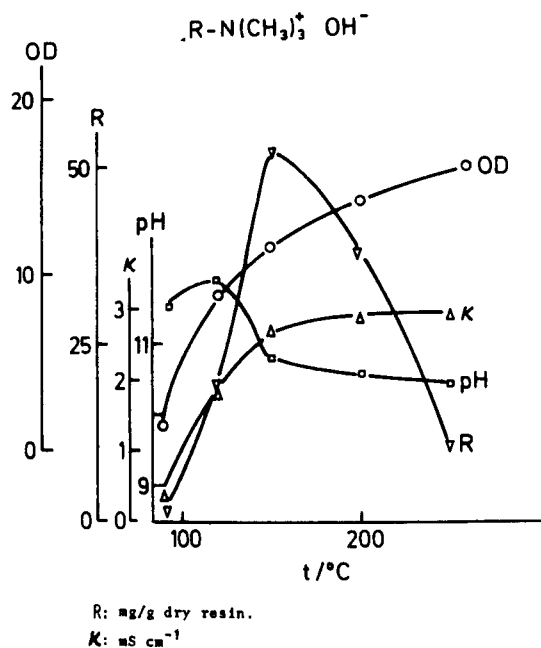


FIGURA 2

Características del medio en contacto con resinas de intercambio aniónicas fuertes (forma OH^-) durante cuatro días a diferente temperatura. $\square$ pH; Δ : Conductividad (K) en mS cm^{-1} ; ∇ : Residuo Sólido (R); $\circ$: Densidad óptica (OD) para celdas de 1 cm de paso.

Resinas Mixtas

Los ensayos realizados indican que hay muy poca contaminación de los líquidos estudiados hasta los 150°C y 7 días de tratamiento aún en el caso de que se varíe la relación aniónica-catiónica utilizada. El pH de las soluciones se mantiene entre 4 y 10, la conductividad no excede los 0,1 mS cm⁻¹ (en OHNa equivalente corresponde a 0,01 mmol/gramo de resina seca) y la densidad óptica es menor que 0,1 en 226 nm con celdas de 1 cm de espesor. Estos resultados indican que las columnas sujetas a un tratamiento hidrotérmico retienen los productos de descomposición dañando el lecho. Las serias dificultades encontradas en el laboratorio para la regeneración de columnas con lechos mixtos que fueron térmicamente expuestos avala esta hipótesis.

Los líquidos obtenidos del tratamiento a temperatura de 200°C o mayores se parecen a los obtenidos en las resinas aniónicas (pH = 10,5, presencia de CO₃⁼ poco SO₄⁼, valores intermedios de residuo no-volátil y absorbancia) o catiónicas (pH < 2 alto residuo no volátil y sulfato).

Todos estos hechos están ilustrados en la Tabla I con algunos resultados experimentales.

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que las resinas IXR no tienen una temperatura característica de descomposición. Como en el caso de las reacciones simples es un problema de tiempo y temperatura. Sin embargo para las resinas catiónicas la velocidad de descomposición crece apreciablemente con la T por encima de 150°C.

De todas las resinas estudiadas las catiónicas son las que producen el medio más agresivo (de ahí que debe considerarse la posibilidad de utilizar las resinas catiónicas del tipo -COOH). La forma (M⁺) de esta resina sufre menos descomposición por debajo de los 200°C que la forma (H⁺). Bignold (1981) ha encontrado que en las resinas en forma (M⁺) el principal producto de descomposición es el HSO₄⁻ y que a temperatura no mayores que 200°C la forma

(H⁺) produce entre 10 a 20 veces más sulfato que la forma (M⁺).

Las resinas aniónicas producen productos inorgánicos después de un tratamiento hidrotérmico prolongado (NH₃ y Sulfato), provenientes de los grupos ionogénicos y (CO₂) de la matriz.

Los lechos mixtos son capaces de retener los productos de descomposición pero esto perjudica su operatividad. Por encima de 150°C, los productos de su descomposición se asemejan tanto a los de los lechos catiónicos como a los aniónicos.

TABLA I

Características del medio en contacto con resinas de intercambio - lecho mixto

T °C	t días	pH	K mS cm ⁻¹	Residuo mg/g de IXR	(SO ₄ ⁼) seca	(CO ₃ ⁼) seca	OD (λ = 226 nm)
90	1	6.64	0.004	*	*	*	< 0.01
	2	6.99	0.001	*	*	*	< 0.01
	3	6.36	0.003	*	*	*	< 0.01
	4	6.00	0.001	*	*	*	< 0.01
120	4	6.01	0.006	*	*	*	< 0.01
150	4	4.19	0.072	*	*	...	0.06
	7	4.46	0.079	0.26	*	...	0.12
200	1	10.01	1.70	11	2.80	5.87	7.90
	2	10.73	1.81	19	0.38	8.42	12.08
	4	10.16	1.70	13.7	tr.	8.00	9.90
250	1	0.97	38.75	...	221.75	...	3.23
	4	1.97	13.47	...	80.34	...	3.92

* Debajo del límite de detección.

tr. Se detectaron sólo trazas.

- 1.- R. Fernández Prini y P. Schulman (1981) X Asociación Argentina de Tecnología Nuclear Bahía Blanca Argentina.
- 2.- C.J. Bignol Comunicación Privada.

52. GENERACION Y TRANSPORTE DE PRODUCTOS DE CORROSION EN EL SISTEMA SECUNDARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA I

M. Brofman*, A. Caridi**, R. Cosentino*, N. Di Paolo, R. Fernández Prini, J.M. Grimaux, R.A. Jiménez Rebagliati, S.J. Liberman, A.J.G. Maroto, M. Mijalchik, N.H. Piacquadio, D.A. Scopetta, G.A. Urrutia, M. Villegas***, P. Zanni*, R. Cesario*, L.J. Helzel García, H. A. Marinovich, J.G. Riesgo y J.N. Romagnolo.

Este es un informe confidencial en el que se presenta y analiza la formación, el transporte y el depósito de productos de corrosión en el sistema secundario de la Central Nuclear en Atucha I.

El objetivo de este trabajo es el conocimiento cuali y cuantitativo de los productos generados en cada componente del sistema para evaluar la eficiencia de los mecanismos actuales de control y la posibilidad de incorporación de otro tipo de instalaciones tales como filtros mecánicos y/o magnéticos y/o resinas de intercambio, como así también su ubicación óptima y la necesidad de modificar diseños o materiales en plantas futuras.

Del análisis de los resultados se obtuvieron conclusiones en cuanto a las características del transporte de Fe y Cu en C.N.A. I y el efecto de la instalación de filtros en el transporte del crud y la formación de barro en el generador de vapor.

* Central Nuclear Atucha I-C.N.E.A.

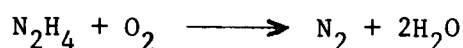
** Laboratorio de Electroquímica-C.N.E.A.

*** Departamento Prospectiva y Estudios Especiales-C.N.E.A.

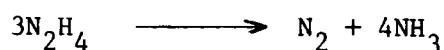
53. MODELO DE TRANSPORTE DE AMONIACO E HIDRACINA EN
CIRCUITOS SECUNDARIOS DE CENTRALES NUCLEARES.

M.A. Blesa, N. Piacquadío, G.A. Urrutia, A.A.Klekl[#]
y D. Scopetta.

La hidracina se inyecta en el sistema secundario de reactores nucleares para el control redox del agua del mismo, ya que reduce al O₂ presente en el medio según:



Esta no es la única reacción que la misma pueda sufrir en este medio. Dejando de lado las que se puedan producir con los óxidos metálicos, existe más de un mecanismo de descomposición térmica, el más aceptado es



que compite con el anterior y cuyo rendimiento es función de varios parámetros, fundamentalmente: temperatura de la región en consideración y concentración de O₂ de la misma.

Esta descomposición es la que origina la aparición de NH₃ en el circuito secundario.

En la Central Nuclear Atucha I, la inyección de hidracina se realiza sobre el condensado principal que se dirige al tanque de alimentación (Figura 1).

Desde el punto de vista práctico es una buena aproximación considerar que la descomposición para dar NH₃ se produce al entrar al generador de vapor, donde la temperatura se eleva a 250°C.

La presencia de amoníaco puede ser aprovechada para mantener el pH en los valores alcalinos que son convenientes para minimizar los proble-

[#] Central Nuclear Atucha-CNEA

mas de corrosión en aceros inoxidables. Sin embargo, la presencia de amoníaco también puede originar problemas en el control químico del circuito secundario, debido a la agresividad del mismo (especialmente en presencia del oxígeno) frente a aleaciones ricas en cobre, como la de los tubos del condensador en la C.N.Atucha I.

En el presente trabajo se presenta un modelo del circuito secundario de la C.N.Atucha I que permite estimar la distribución del amoníaco entre los diversos sistemas y componentes. Esto posibilita la individualización de "zonas sensibles", y la predicción del comportamiento de amoníaco durante perturbaciones operacionales.

Un balance de masa para el amoníaco en las distintas zonas da las siguientes ecuaciones:

$$M^G \frac{dC^G}{dt} = Q^{Al} C^T + Q^{Al} H^{Al} f(O_2) - Q^{VA} C^{VA} - Q_p C^G ; \text{ Generador de vapor} \quad (1)$$

$$M^C \frac{dC^C}{dt} = Q^{VB} C^{VB} - Q^C C^C - F_c ; \text{ Condensador} \quad (2)$$

$$M^T \frac{dC^T}{dt} = Q C^C + Q^S C^S - Q^{Al} C^T - D_c ; \text{ Tanque de alimentación} \quad (3)$$

$$Q^S C^S = Q^{VA} C^{VA} - Q^{VB} C^{VB} ; \text{ Separador de gotas} \quad (4)$$

$$F_c = FK_c C^C ; \text{ Extracción de vacío del condensado} \quad (5)$$

$$D_c = DK_T C^T ; \text{ Venteo del tanque de alimentación} \quad (6)$$

Existen además dos equilibrios de partición de amoníaco entre las fases líquido y vapor en el generador de vapor y en el separador de gotas, que podemos expresar:

$$0 = C^{VA} - k' C^G \quad (7)$$

$$0 = C^{VB} - k'' C^S \quad (8)$$

Más adelante analizaremos los valores de k' y k'' .

En las condiciones de operación del reactor la relajación entre los distintos componentes del sistema es mucho más rápida que la relajación del sistema en su conjunto con respecto a cambios en la dosificación, purgas y/o venteos.

Es válido suponer estado estacionario en lapsos cortos, por lo que los primeros miembros de las ecuaciones (1), (2) y (3) son iguales a cero. Queda así construido un sistema de ecuaciones:

$$0 = Q^{Al} C^T + Q^{Al} H^{Al} f(O_2) - Q^{VA} C^{VA} - Q_P C^G \quad (9)$$

$$0 = Q^{VB} C^{VB} - Q^C C^C - F K_C C^C \quad (10)$$

$$0 = Q^S C^S + Q^C C^C - Q^{Al} C^T - D K_T C^T \quad (11)$$

$$0 = Q^S C^S + Q^{VB} C^{VB} - Q^{VA} C^{VA} \quad (12)$$

$$0 = C^{VA} - k' C^G \quad (13)$$

$$0 = C^{VB} - k'' C^S \quad (14)$$

Resolviendo por determinantes y expresando todas las concentraciones en función de la concentración en el generador de vapor nos queda para condi-

ciones medias operativas de la C.N.Atucha I:

$$\begin{aligned}
 C^T &\sim \frac{Q^{VA} k'}{Q^{Al}} C^G \\
 C^S &\sim \frac{Q^{VA} k'}{Q^{VB} k''} C^G \\
 C^C &\sim \frac{Q^{VA} k'}{Q^C} C^G \\
 C^{VA} &\sim k' C^G \\
 C^{VB} &\sim \frac{Q^{VA} k'}{Q^{VB}} C^G
 \end{aligned} \tag{15}$$

Introduciendo los valores adecuados de k' y k'' puede calcularse mediante las ecuaciones (15) la distribución de NH_3 entre los distintos componentes, relaciones de suma importancia como la que expresa que la concentración en el condensador será entre 2 y 5 veces superior a la del generador de vapor.

Generador de Vapor

La hidrólisis del NH_3 a alta temperatura es muy baja y considerando que el agregado de fosfatos alcalinos en el generador de vapor en las condiciones de operación elevan el pH aproximadamente en una unidad respecto del pH de neutralidad (5.59 a 250°C),

$$k' = \frac{C^{VA}}{C^G} = k^{250} (1-\alpha) = k^{250} = 4,7$$

En la realidad la vaporización es un proceso muy rápido, este equilibrio puede no alcanzarse totalmente, por lo que la constante de proporcionalidad entre las concentraciones de ambas fases será

$$1 \leq k' \leq 4,7$$

Separador de gotas

El vapor de alta con una concentración C^{VA} de amoníaco llega a la turbina seco a 250°C y sale de ella húmedo a aproximadamente 150°C . El amoníaco se reparte entre vapor y agua líquida, siendo esta última colectada por el separador de gotas. Este fenómeno puede analizarse según 3 hipótesis:

a) Equilibrio instantáneo

$$\frac{C^{VB}}{C^S} = K_{\text{aparente}} = K^{150^{\circ}\text{C}} (1-\alpha) \quad \text{donde } \alpha \text{ depende de la concentración}$$

de amoníaco en la fase líquida y se puede calcular iterando a partir de una concentración conocida en la fase vapor.

b) Concentración congelada

$$\text{En este caso obviamente } C^{VB} = C^S$$

c) Equilibrios sucesivos

Este es un proceso adiabático, isoentrópico cuasi reversible en el que se consideran equilibrios sucesivos en elementos de volumen donde se producen caídas de temperatura ΔT .

Tomando valores medios operativos $C^{VA} = 0.5$ y 1 ppm resultan las constantes de partición operativas para los tres casos.

4,18; 1; 4,22. Para $C^{VA} = 0.5$ ppm
y
4,56; 1; 4,69. Para $C^{VA} = 1$ ppm

Por lo que en las condiciones del reactor es imposible distinguir entre el 1° y el 3° modelo.

Condensador

Un caudal W de vapor con una concentración C^{VB} de NH_3 entra al condensador y sufre una transformación total al estado líquido en un proceso isotérmico de transferencia de calor con el terciario. El análisis detallado de este proceso demuestra que la concentración de NH_3 en contacto con la superficie condensante en su último tramo alcanza valores muy superiores a los de entrada. En caso de que hubiera O_2 se concentraría en forma análoga, y así la salida de gases del condensador se transforma en una zona crítica en contacto con un medio más agresivo que la generalidad del equipo (Figura 2).

La conclusión general de aplicación a reactores del tipo C.N.Atucha es la concentración del agente alcalinizante (NH_3) en el condensador, que está estrechamente relacionada al cambio de materiales en los tubos de la C.N. Atucha II.

El modelo es aplicable a otras bases volátiles como morfolina (que se empleará en la C.N.Embalse). Deben tenerse en cuenta en cada caso las propiedades fisicoquímicas del aditivo y el diseño particular del circuito secundario que se trate.

Nomenclatura

- M^G : masa de agua en el generador de vapor
- M^C : masa de agua en el condensador
- M^T : masa de agua en el tanque de alimentación
- C^G : concentración de NH_3 en el generador de vapor
- C^{VA} : concentración de NH_3 en el vapor de alta presión
- C^T : concentración de NH_3 en el tanque de alimentación
- C^{VB} : concentración de NH_3 en el vapor de baja presión
- C^C : concentración de NH_3 en el condensado principal
- C^S : concentración de NH_3 en el condensado del separador de gotas
- Q^{Al} : caudal de alimentación al generador de vapor
- Q^{VA} : caudal de vapor de alta presión
- Q_p : caudal de purga
- Q^{VB} : caudal de vapor de baja presión
- Q^C : caudal del condensado principal
- Q^S : caudal del condensado del separador de gotas
- F_c : masa de amoníaco perdida por la extracción de vacío del condensador proporcional al caudal de agua de la misma y la concentración del condensado
- F : caudal de extracción de vacío
- K_c : constante operativa de partición de NH_3 para el condensador

D_c : masa de amoníaco perdida por el venteo del tanque de alimentación
proporcional al caudal de venteo y a la concentración en dicho
tanque

D : caudal de venteo del tanque de alimentación

K_T : constante operativa de partición para el tanque de alimentación

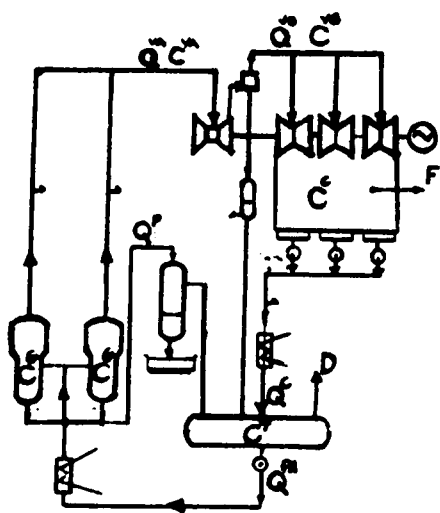


FIGURA 1

Esquema del circuito secundario

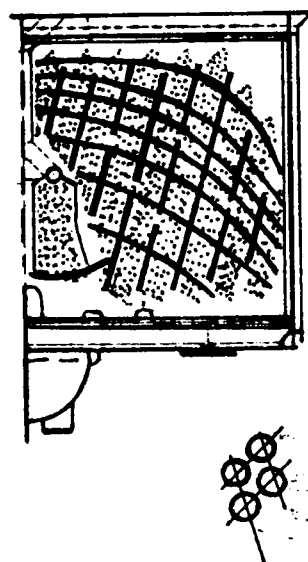


FIGURA 2

Vista de medio condensador (las
líneas limitan zonas de igual su-
perficie condensante

54. DETERMINACION DE DEUTERIO EN EL SISTEMA PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA

L.García Rodenas y S.J.Liberman

Es importante conocer las condiciones reductoras del circuito primario del reactor, para poder realizar un control químico adecuado que minimice la corrosión de los materiales constitutivos e impida que la concentración de deuterio llegue a los valores correspondientes a los de la mezcla explosiva, en caso de que ocurriera una entrada de aire.

La detección de la concentración de deuterio, se realiza por cromatografía gaseosa y se controla por agregado de hidrógeno al sistema.

En el presente trabajo se ha puesto a punto un método para la evaluación de deuterio en muestras gaseosas obtenidas por arrastre con nitrógeno de un dado volumen de agua pesada proveniente del refrigerante, moderador o del presurizador de la Central.

En estos tres circuitos los valores de deuterio considerados normales oscilan usualmente entre las 100 y 3000 $\mu\text{g}/\text{l}$ de D_2O .

El equipo utilizado es un cromatógrafo Varian modelo G.C. 1860-4 con un registrador y un integrador digital con impresora. El cromatógrafo está provisto de dos columnas rellenas con tamiz molecular de 5A y un detector de conductividad térmica. Se usó argón como gas portador.

Las muestras se extrajeron en ampollas de vidrio que luego se conectaron al loop del cromatógrafo como se muestra en la Figura 1. Para realizar las inyecciones sin incorporación de aire exterior, se evacúa previamente el sistema y mediante una válvula se introduce un volumen constante de gas cuya presión se determina con el manómetro (Figuras 1 a y 1 b).

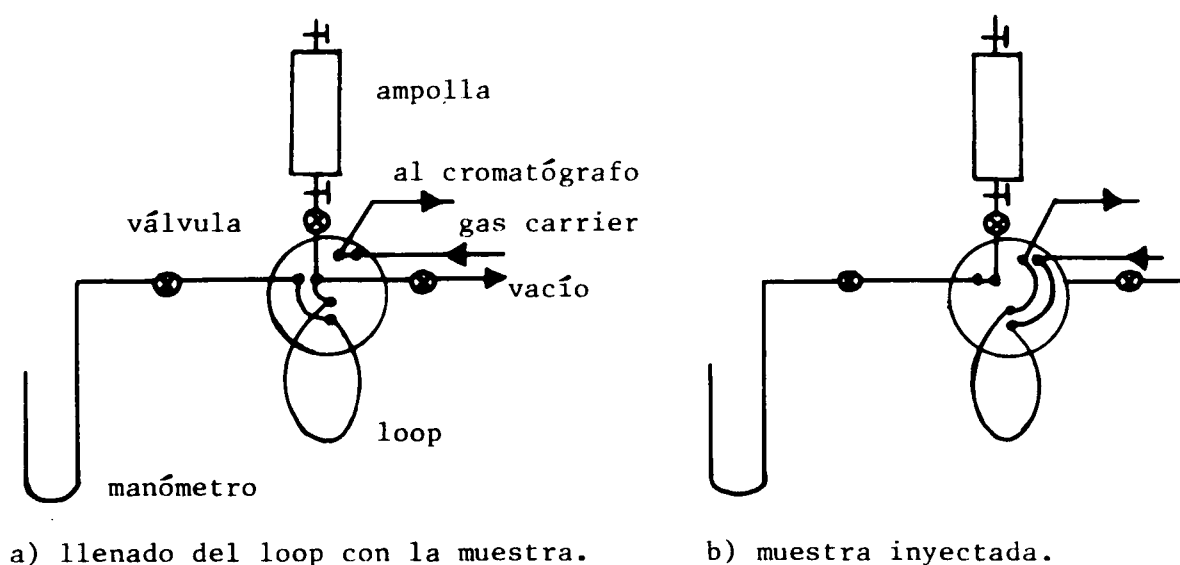


Figura 1. Sistema de inyección

Como patrón de deuterio se utilizó el producido con agua pesada en un generador electrolítico, obteniéndose la curva de calibración que muestra la Figura 2.

Para un volumen del loop de 1260 μl , en el intervalo de presiones parciales de deuterio estudiado, la curva de calibración tiene una sensibilidad de $4,43 \times 10^{-5}$ mm de Hg de D_2 / cuenta a temperatura ambiente con un factor de correlación de 0,999.

En la Figura 3 se observa un cromatograma típico correspondiente al refrigerante de la Central.

El primer pico corresponde al deuterio, el segundo a oxígeno y el tercero al nitrógeno que fue usado como gas de arrastre para extraer el deuterio disuelto en el agua pesada.

El pico de oxígeno proviene de una pequeña infuga de aire en el circuito de extracción, lo cual fue comprobado por la determinación química de oxígeno en el refrigerante que se realiza usualmente en la Central, y que indica valores muy inferiores a los que corresponden al cromatograma.

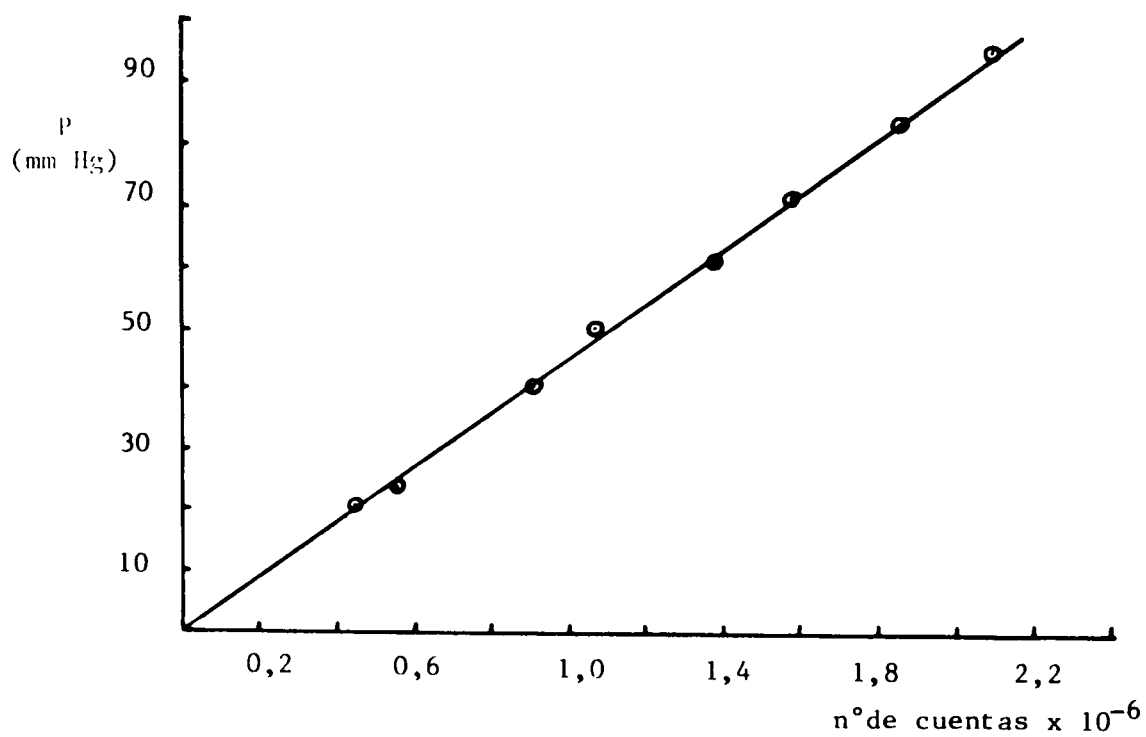


Figura 2.- Curva de calibración para deuterio.

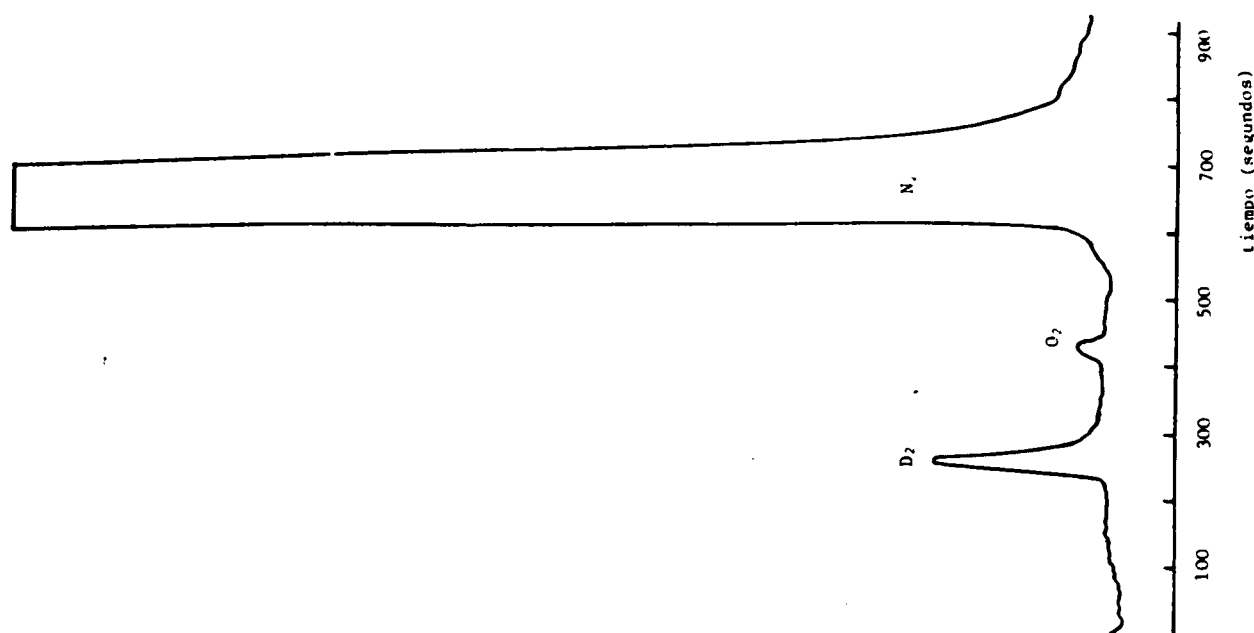


Figura 3.- Cromatograma típico.

Los valores típicos obtenidos corresponden a 80 - 100 $\mu\text{g/l}$ para el refrigerante y moderador y a 50 - 60 $\mu\text{g/l}$ para el presurizador.

Actualmente se está realizando un muestreo periódico del sistema, para conocer la evolución de la concentración de deuterio disuelto durante la operación de la Central.

55. LIMPIEZA MECANICA Y QUIMICA DEL EVAPORADOR DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS RADIATIVOS (TR3) DE LA C.N.A. I

C.M. Alexenicer*, L.J. Helzel García, M.A. López*, J.G. Riesgo, R. Slavin*, G. Urrutia y D.A. Scopetta

Introducción

La instalación de evaporación TR3 tiene como misión descontaminar los efluentes líquidos radiactivos generados en la C.N.A. I, cuya actividad se debe fundamentalmente a sustancias solubles.

Los efluentes radiactivos procedentes de los depósitos colectores se alimentan a un sistema que consiste de una columna de separación y un evaporador (Figura 1) de circulación natural por termosifón. Por la parte superior de la columna sale el efluente descontaminado, mientras que en el fondo de la misma se van acumulando los concentrados radiactivos. El destilado se almacena en depósitos de control para su posterior descarga controlada al río Paraná de las Palmas (cuyo caudal es del orden de $4.000 \text{ m}^3/\text{seg.}$) y los concentrados radiactivos se envían al sistema de tratamiento de sólidos radiactivos TT, donde se ocluyen en plástico.

Durante la operación del sistema TR3, la circulación del líquido en el interior de los tubos del evaporador genera depósitos salinos que dificultan en gran medida la transferencia térmica y en casos extremos provocan la total obstrucción de los tubos. Debido a ésto, la producción y eficiencia del sistema desciende notablemente hasta llegar a un mínimo del 35% de su valor de diseño (1 t/h).

En las anteriores paradas del equipo para la remoción de las mencionadas incrustaciones se utilizó un método puramente mecánico consistente en pasar una mecha a todo lo largo de los tubos. Esto, además de ser riesgoso debido a la posible quebradura de las mechas dentro de los tubos, implicaba también un riesgo para el operador que estaba en posición precaria sobre

* Central Nuclear Atucha I

el evaporador. Por otra parte el costo radiológico era elevado.

Este método se debió repetir con bastante asiduidad en los últimos meses por lo cual se encaró un estudio para implementar otro más eficiente.

Caracterización de los depósitos salinos

Se tomaron muestras de los depósitos de los tubos del evaporador y se los caracterizó, obteniéndose los siguientes resultados:

- a) Aspecto: terroso, de color tostado claro, con alguna heterogeneidad debida a cristales brillantes. Poco denso.

Composición Química: Se realizó por análisis espectrográficos y por fluorescencia de rayos X.

Los principales elementos detectados fueron: Si, Fe, Ca, Na y C (como $\text{CO}_3^{=}$) y varios otros elementos que se encuentran en proporciones menores.

Solubilidad: Se ensayó la solubilidad en diversas condiciones midiendo la pérdida de peso experimentada por la muestra al ser puesta en contacto con la solución durante 1 hora en las siguientes condiciones:

<u>Medio</u>	<u>Pérdida de peso</u>
HCl 0,1 N	66,9 %
NaOH 0,1 N	50,9 %
H ₂ O (20°C)	52,6 %
H ₂ O (80°C)	49,8 %
H ₂ SO ₄ 0,1 N	65,8 %

El pH del agua en contacto con el sólido es 7,8.

Con estas referencias se decide efectuar la limpieza química, usando:

- a) H₂O fría en recirculación con una bomba ad-hoc.

- b) Una solución de H_2SO_4 al 5% en frío.
- c) Una solución de H_2SO_4 al 5% en caliente.
- d) Una solución al 3% de EDTA + Ac. cítrico como complejante.

Limpieza Químico-Mecánica

En la Figura 2 se observan las conexiones y los elementos contruídos en los talleres de la C.N.A. I para la limpieza del sistema TR3 con este nuevo método. Se cumplieron las siguientes etapas:

1° Etapa: Consistió en recircular H_2O fría a través de los tubos en forma forzada usando una bomba ad-hoc durante 2 horas. Se tomaron muestras cada 1/2 hora.

17,30 hs.	-	12 $\mu Ci/l$
18,00 hs.	-	13,1 $\mu Ci/l$
18,30 hs.	-	14,1 $\mu Ci/l$
19,00 hs.	-	15,2 $\mu Ci/l$

Se paró la recirculación y se dejó hasta el día siguiente. Se tomaron 2 muestras.

08,10 hs.	-	22,5 $\mu Ci/l$
08,40 hs.	-	24 $\mu Ci/l$

2° Etapa: Se adicionó al evaporador el reactivo (H_2SO_4 al 5% en peso $\delta = 1,84$) y se lo recirculó, inyectando a su vez vapor, hasta alcanzar $70-80^\circ C$ como máximo para evitar cavitación de la bomba. Se tomaron muestras cada 1/2 hora, durante 2 horas.

10,00 hs.	-	42 $\mu Ci/l$
10,45 hs.	-	59,5 $\mu Ci/l$
11,30 hs.	-	73 $\mu Ci/l$
11,50 hs.	-	78 $\mu Ci/l$

3° Etapa: Se dejó enfriar, se drenó y se le adicionó el reactivo complejante (EDTA 2% + Ac. cítrico) al 3% en frío.

4° Etapa: Se inspeccionaron los tubos, confirmando que la limpieza es mucho más eficiente que con el pasaje de la mecha. No obstante ello, algunos tubos (los que estaban muy obstruídos) aún presentaban depósitos sobre las paredes.

Esto nos llevó a implementar una limpieza individual de los tubos utilizando una máquina de alta presión que usa H_2O como agente limpiador. Se construyó una lanza del largo de los tubos con un pico especial de widia en el extremo y se limpió cada tubo con un chorro de agua a 16 MPa (160 kg/cm² de presión).

Complementando así los dos métodos se verificó al operar el sistema que su eficiencia llega hasta el 85% de su valor de diseño, o sea 850 l/hs.

No se llegó al 100% debido a que algunos tubos se encuentran obstruidos por una tapa soldada, pues en su interior hay trozos de brocas quebradas durante las anteriores limpiezas mecánicas.

Parámetros radiológicos

- Duración del trabajo: 216 hs.
- Dosis debida a radiación gamma: 9,340 rem.hombre.
- Número de personas afectadas: 16
- Tiempo neto de trabajo: 485 horas-hombre.
- Dosis promedio horaria: 19,26 mrem/hora.
- Dosis promedio por persona: 583,75 mrem/persona.
- Tiempo neto promedio por persona: 30,31 horas/persona.
- Tasa de exposición máxima (en contacto placa tubo): 1.500 mR/h.
- Tasa de exposición promedio en sector de trabajo: 200 mR/h.
- Actividad en aire por aerosoles: 6×10^{-9} $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ (detectada durante la limpieza con H_2O a presión).

Control del sistema en operación

Finalizada la limpieza y con el sistema en operación se realizan

mediciones de temperaturas en forma rutinaria en los puntos que se indican en la Figura 3, Planteando el correspondiente balance de energía se puede obtener el coeficiente global de transferencia de calor en función de dichas temperaturas. Así se puede evaluar como varía este coeficiente a causa del ensuciamiento de los tubos. Esto permite tener un elemento más de control.

$$Q_1 + Q_2 = Q_3$$

siendo:

$$Q_1 = C_v \cdot V \cdot (T_3 - T_s) + V \cdot \lambda + C_1 V (T_s - T_5)$$

$$Q_2 = C_1 D (T_5 - T_6)$$

Reemplazando

$$Q_3 = C_v \cdot V \cdot (T_3 - T_s) + V \cdot \lambda + C_1 V (T_s - T_5) + C_1 D (T_5 - T_6)$$

Sabiendo que:

$$Q_3 = U \cdot A \cdot \Delta T$$

$$U = \frac{Q_3}{(T_7 - T_8) \cdot A}$$

Conclusiones

- 1.- Se observa notable diferencia en la efectividad de la limpieza con la máquina PANTHER (alta presión H_2O) con respecto al método anterior (limpieza con mechas).
- 2.- El tiempo de limpieza de cada tubo con el equipo de alta presión es de aproximadamente 15', y el de pasaje de mecha 30-40' (sin contar la eficiencia).
- 3.- El costo radiológico es 3-4 veces menor usando este método combinado (química-agua a alta presión).

Nomenclatura

$Q_1; Q_2$: calores removidos por los enfriadores del destilado.

Q_3 : calor aportado por el evaporador de fondo.

C_1 : calor específico del líquido del destilado.

C_v : calor específico del vapor del destilado.

V : vapor.

D : Destilado.

L : reciclo.

λ : calor latente de vaporización.

T_s : temperatura de saturación.

T_3 : temperatura del vapor de cabeza de la columna.

T_5 : temperatura del líquido de cabeza de la columna.

T_6 : temperatura del producto destilado.

T_7 : temperatura del fluido calefactor a la entrada.

T_8 : temperatura del fluido calefactor a la salida.

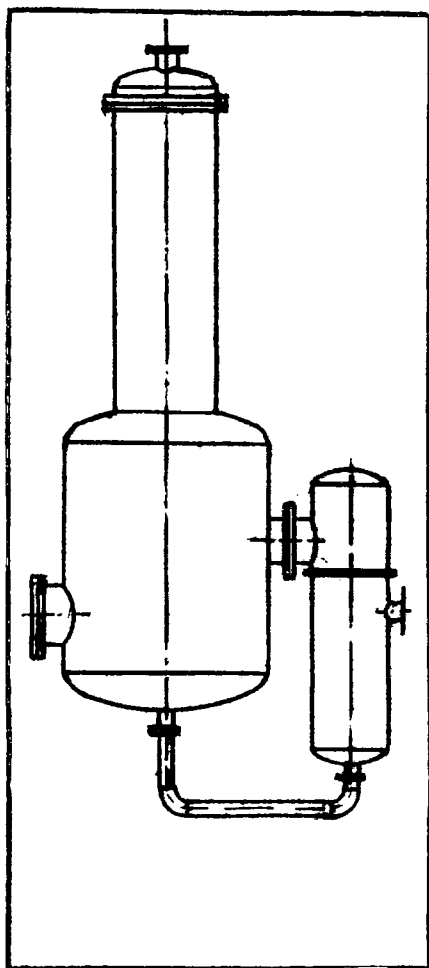


FIGURA 1

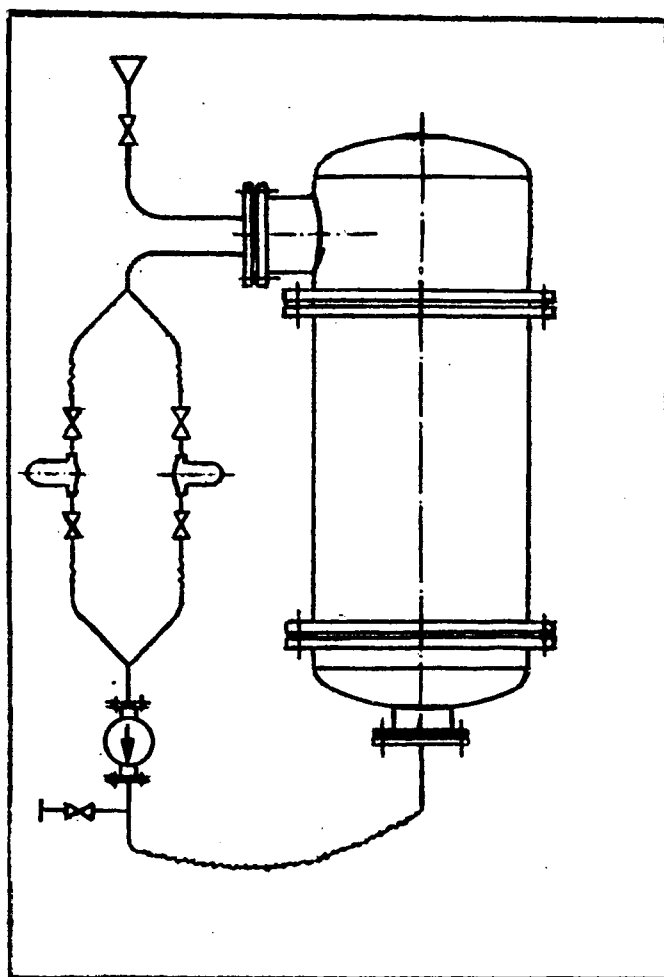


FIGURA 2

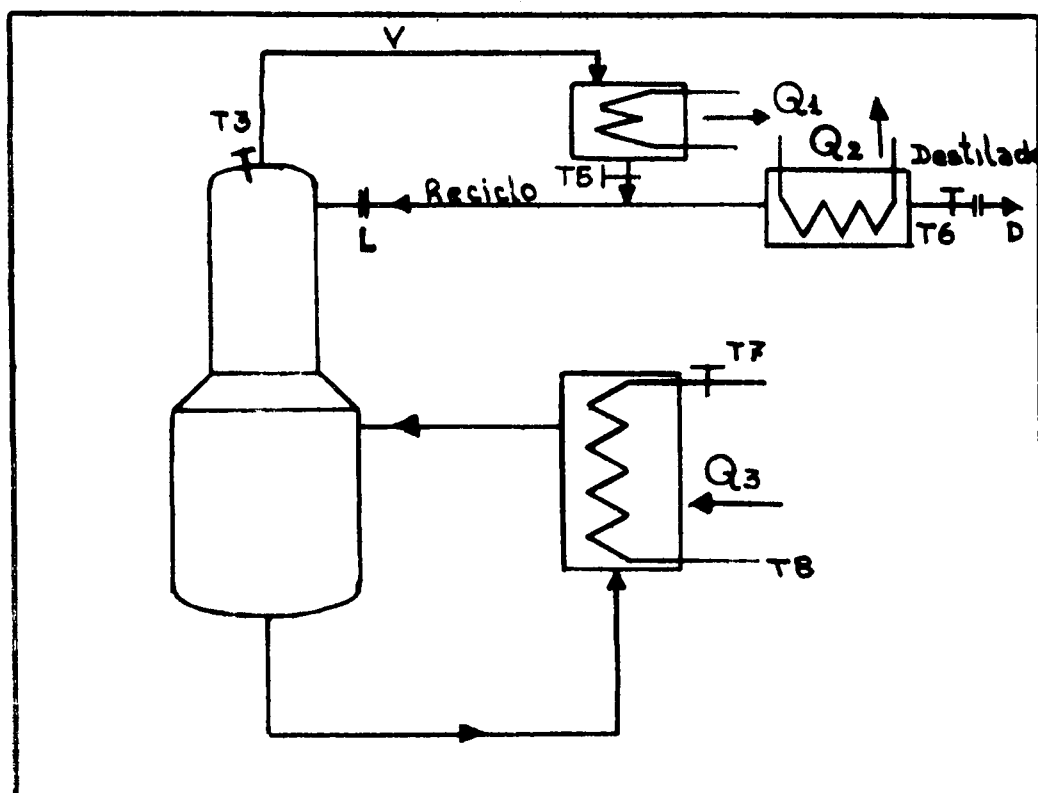


FIGURA 3
- 313 -

56. ANALISIS DE LABORATORIO DE FILTROS PARA IODO

E. Baumgartner, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto,
E. Posada y P. Schulman.

Introducción

Dada la especial significación del Iodo radiactivo desde el punto de vista de la salud de la población se ha prestado mucha atención en los últimos años a los problemas que surgen de su eliminación en efluentes gaseosos de Centrales Nucleares.

El Dr. J. Wilhelm del KfK de Alemania es el autor de un método de prueba para el carbón activado de filtros de sistemas de ventilación que es utilizado actualmente en varios países de Europa, los que cumplen de este modo con una exigencia de las autoridades licenciantes de Centrales.

Condiciones establecidas para el análisis

Las especificaciones que debe cumplir el carbón activado e impregnado para filtros de iodo surgen de las condiciones operacionales previstas para este material en Centrales Nucleares.

Velocidad del aire: entre 25 cm/seg y 50 cm/seg.

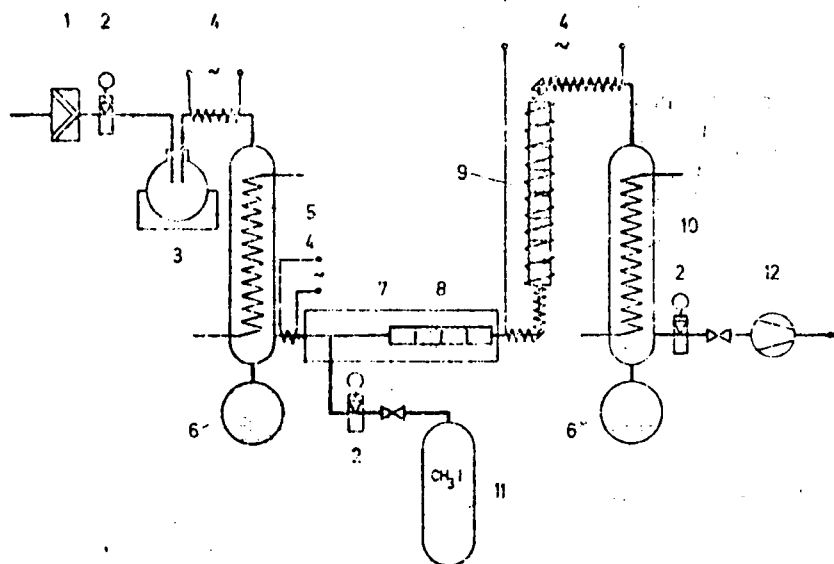
Humedad relativa: 70% y de 95 a 98%.

Carga del C con $^{131}\text{ICH}_3$: no más de 100 $\mu\text{g/gr}$ de C.

Temperatura del lecho de prueba = 30°C.

Equipo de Prueba

La circulación de aire en el sistema es controlada por una bomba de vacío (12)(Ver Figura). El aire se humedece al pasar por (3). La mezcla de



- 1.- Filtro de partículas
- 2.- Medidor y regulador del caudal
- 3.- Humidificador
- 4.- Cinta Calefactora
- 5.- Refrigerante de punto de Rocío
- 6.- Balón de condensación
- 7.- Termostato
- 8.- Lecho de prueba de carbón
- 9.- Lechos de seguridad
- 10.- Refrigerante
- 11.- Cilindro con mezcla de aire y $^{131}\text{ICH}_3$
- 12.- Bomba de vacío

aire y vapor de agua es enfriada por un refrigerante que fija las condiciones previamente elegidas de temperatura en el punto de rocío y las mantiene constantes dentro del $\pm 0,1^\circ\text{C}$. El exceso de vapor es condensado y recogido. El aire, cuyas condiciones de humedad han sido fijadas circula por un tubo largo de vidrio sumergido en un termostato a 30°C donde se encuentra el lecho de

carbón activado que debe probarse.

La humedad relativa es controlada frecuentemente con un par de termómetros de bulbo seco y húmedo. El ICH_3 activo se encuentra en un cilindro presurizado con aire. Este se halla conectado con la línea de aire húmedo y la circulación de la cantidad de material activo prevista transcurre aproximadamente en una hora. Después de pasar a través del lecho de prueba, la mezcla de aire húmedo y eventuales restos de ICH_3 pasa a un lecho de seguridad (9) previo un ligero calentamiento.

Finalmente el aire es deshumidificado (10).

La evaluación de la eficiencia de remoción del carbón activado resultará de la relación entre la actividad retenida en el lecho de prueba y la actividad total considerando también el lecho de seguridad.

La implementación de este tipo de análisis se encuentra entre los planes de trabajo del Departamento de Química de Reactores y sus resultados permitirán un estudio comparativo de muestras de carbón activado de distintos fabricantes.

57. RESUMEN DE SERVICIOS DE GRAN ENVERGADURA

Se ha realizado la prestación de servicios de gran envergadura, los que involucraron la participación de un gran número de personas, tanto del Departamento Química de Reactores como de Centrales Nucleares.

Dichos servicios se sintetizan a continuación.

Ciclaje Fisicoquímico en la C.N.A.I

En ocasión de la parada programada de 1982 se llevó a cabo un ciclaje fisicoquímico en la C.N.A.I. El mismo había sido planeado con antelación con el objeto de mantener en valores reducidos los campos permanentes de radiación en la Central. Por sus características el método CFQ no exige someter al reactor a condiciones extremas y se puede realizar fácilmente al producir la parada: se preparó un protocolo detallado de las acciones a realizar en planta.

En julio de 1982 se realizó el operativo comenzando por desgasificar el circuito primario para reducir el contenido de deuterio gaseoso en el fluido primario. Luego se inyectó controladamente oxígeno mientras se enfriaba el fluido primario. Luego se hizo un ciclo reductor adicionando N_2H_4 . Se calentó nuevamente el refrigerante/moderador y se repitió el ciclo O_2/N_2H_4 . Durante la operación se mantuvo un estricto control de las variables químicas y fisicoquímicas en el circuito primario.

Limpieza Mecánica de los Generadores de Vapor

Personal del Departamento participó en esta operación que se realizó por primera vez en la C.N.A. I siendo responsables del control químico de la misma y debiendo evaluar los resultados obtenidos.

Parte del personal se entrenó en el manejo del mecanismo desarrollado para efectuar la limpieza de los Generadores de Vapor por lanceado con agua

a alta presión. Fue necesario asimismo realizar el diseño de los tanques sedimentadores donde quedaba retenido el barro para proceder posteriormente al análisis químico y la caracterización estructural y morfológica del mismo.

Precondicionamiento Térmico del Circuito de Transporte de Calor (Primario) de la Central Nuclear Embalse.

Se llevó a cabo el precondicionamiento térmico del Circuito de Transporte de Calor de la C.N. Embalse con el objeto de generar una capa adherente y protectora de magnetita sobre todas las superficies metálicas.

Dicha operación fue llevada a cabo con todo éxito y en un lapso muy breve por el personal de la C.N.E. con colaboración del Departamento Química de Reactores. Para ello se empleó el método que se basa en la formación de complejos de hierro con EDTA a 150°C, por ataque del EDTA a los óxidos preexistentes y al metal, y posterior descomposición a 250°C de dicho complejo con generación de la capa protectora de magnetita.

En la actualidad el Departamento Química de Reactores está caracterizando química, estructural y morfológicamente muestras de la capa protectora extraídas posteriormente.

Sistemas de Descontaminación de la Central Nuclear Atucha II.

La Central Nuclear Atucha II contará con tres sistemas principales de descontaminación: el SRK para herramientas y componentes menores, el SRM para componentes mayores, incluyendo el intercambiador del moderador y el SRL para tapones de elementos combustibles de canales de refrigeración. El Departamento Química de Reactores está participando activamente asesorando a la Dirección del Proyecto C.N.A. II y a ENACE S.A. en el análisis de ofertas de K.W.U., así como en los criterios de diseño de los sistemas a cargo de ENACE S.A..

Desarrollo y Planificaciones de la Descontaminación de la Bomba Principal de Impulsión del Refrigerante (Central Nuclear Atucha I).

Con miras a la eventual descontaminación de la bomba principal de impulsión del refrigerante, QF02 durante la parada programada de la C.N.A. I de 1982, se planificó y organizó la operación, llevándose a cabo para ello:

A) Pruebas de calificación del procedimiento a usar ("qualification test"), mediante ensayos de limpieza de probetas de diversos aceros.

B) Se desarrolló un monitor electroquímico de la agresividad del medio para utilizar durante la operación.

C) Se confeccionó el respectivo plan de trabajo, introduciéndose una serie de modificaciones para optimizar el proceso.

D) Se llevó a cabo el montaje del circuito de descontaminación, sobre la base del empleado en 1980, mejorando su diseño en aquellos aspectos en que fue necesario y reemplazando componentes dañados.

E) Se realizaron pruebas para capacitar al personal en la operación y disminuir así la dosis colectiva.

F) Se sintetizó el inhibidor de corrosión a emplear en el proceso. Durante la parada, la inspección previa de la bomba demostró que no era necesario desarmarla, por lo que la descontaminación no se llevó a cabo.

Generación y Transporte de Productos de Corrosión en el Circuito secundario de la Central Nuclear Atucha I.

En el diseño del circuito secundario de la Central Nuclear Atucha II se planteó la necesidad de disponer de datos de planta sobre lo cuales apoyar las decisiones respecto a la posible instalación de sistemas auxilia-

res de limpieza del fluído. El objetivo primordial era determinar si dichas instalaciones contribuirían apreciablemente la acumulación de barros en el generador de vapor.

Con esta finalidad se llevó a cabo un extenso plan de mediciones en planta, que involucraban la determinación de concentraciones de diversas impurezas y aditivos en varios puntos de muestreo, alguno de los cuales fueron instalados ex-profeso para este estudio.

Los resultados obtenidos fueron elaborados en términos de transporte de materia entre los diversos componentes, centrando la atención especialmente en los productos de corrosión, los que fueron caracterizados además estructural y morfológicamente.

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES

A.- Investigadores

ALI, S.P.

ALVAREZ, J.L.

BARBERO, J.A.

BAUMGARTNER, E.C.

BLESA, M.A. (Jefe División "Control Químico")

BORGHI, E.B.

CORTI, H.R.

CROVETTO, R.

del PINO, D.J.M.

DI PAOLO, N.

FERNANDEZ PRINI, R.J. (Jefe División "Fisicoquímica de
Moderador y Refrigerante")

FIORINI, R.H.

FUNAI, I.A.

GARCIA RODENAS, L.A.

GENTILI, N.S.

GOMEZ, D.G.

GRIMAU, J.M.

IGLESIAS, A.M.

JAPAS, M.L.

JIMENEZ REBAGLIATI, R.A.

KRIKSCIKAS DE BLANCO, E.E.

LARIA, D.H.

LIBERMAN, S.J. (Jefe División "Química Bajo Radiación")

MAROTO, A.J.G. (Jefe de Departamento)

MIJALCHIK, M.

MORANDO, P.J.

OLMEDO, A.M.T.

PASSAGGIO, S.I.
PIACQUADIO, N.H.
REGAZZONI, A.E.
REARTES, G.B.
ROZENBERG DE PATTIN, C.
ROZENWASSER, E.D.
SCHULMAN, P.
SCOPETTA, D.A.
URRUTIA, G.A.

B.- Investigadores Visitantes

- RIESS, R. Kraftwerk Union A.G. (República Federal Alemana).
- HEUSLER, K. Universidad de Clausthal (República Federal Alemana).
- BLUM, L. Universidad de Puerto Rico (Puerto Rico).
- BARAN, E.J. Química Inorgánica-Facultad de Ciencias Exactas-UNLP.
- SEELMANN EGGERBERT, W. Química Nuclear-Facultad de Química de la Universidad de Karlsruhe.
- GRIGERA, J.R. IFLYSIB (Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos)
- BRASLAVSKY, S.E. Instituto Max Planck de Química de Radiación - (Strahlenchemie) Stiftstrasse 34-36 D-4330 Mulheim a.d. Ruhs.
- HELMY, A. Universidad Nacional del Sur-Bahía Blanca.
- POSADAS, D. División Electroquímica-INIFTA-Universidad Nacional de La Plata.
- VALVERDE, N. Instituto de Química Física Rocasolano, C.S.I.C. Madrid.
- FROEHLICH, K. Kraftwerk Union A.G. (República Federal Alemana).
- OLABE, J.A. Universidad Nacional de Mar del Plata.

C.- Becarios

BRUYERE, V.I. (CIC)

HIDALGO, M. (CONICET)

D.- Técnicos

FERREYRA, G.E.

FILLERIN, A.G.

HELZEL GARCIA, L.J.

LAROTONDA, R.M.

LUCERO, J.R.

MARINOVICH, H.A.

POSADA, E.A.

RIESGO, J.G.

ROMAGNOLO, J.N.

SALVADOR, A.C.

E.- Asistentes de Laboratorio

COSTAS, S.R.

KRUGER, G.M.

MENA DE ORELLANO, O.B.

STEVANI, H.D.

F.- Secretarias

GANCEDO, H.Z.

STEINER, S.E.

PUBLICACIONES DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

A.- Trabajos publicados o aceptados durante el período 1981-1982.

- A Rejoinder: Le Chatelier's Principle and the Prediction of the effect of Temperature on Solubilities.
R. Fernández Prini.
J. Chem. Education 59, 550 (1982).
- Análisis Comparativo del Comportamiento de Tubos de Generador de vapor y del Control Químico del Secundario.
R. Fernández Prini, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto y F. Roumiguere.
Energía Nuclear N° 1, 36 (1981).
- Solubilidad de Gases a Alta Temperatura.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
Energía Nuclear N° 1, 39 (1981).
- The Lower Temperature Range of the Wustite Stability Field.
J.A. Barbero, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
Z. Phys. Chem. (N.F.) 124, 139 (1981).
- The Reaction of Cysteine with Pentacyanonitrosilferrate (2-).
P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. de Schteingart y M.A. Blesa.
J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) 435 (1981).
- Solubilities of Inert Gases and Methane in H₂O and D₂O in the Temperature Range of 300 to 600 K.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
J. Chem. Phys., 76, 1077 (1982).
- Reactions of the Amino-Sulphito-and Aquapentacyanoferrate (II) Ions in Aqueous Solutions.
E.B. Borghi, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
J. Inorg. Nucl. Chem., 43 1849 (1981).
- Microstructure of Welded Regime in Seam Welded and Resistance Welded Zircaloy-4 tubing.
R.A. Bordoni y A.M. Olmedo.
J. Materials Science, 16 1527 (1981).
- Some Observations on the Composition and Morphology of Synthetic Magnetite Obtained by Different Routes.
A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 (1981).

- A Simple Device for the Continuous Registering of Gas Flow.
L.J. Helzel García, J.A. Barbero y E.C. Baumgartner.
J. Chem. Education 60, 144 (1983).
- Determinación de Nitrógeno Básico Volátil en pescado.
L.A. Davidovich, D.H. Gianini y M.A. Blesa.
Anales Asoc. Quím. Arg. 69, 313 (1981).
- Behaviour of the Mercury, Mercuric Oxide Electrode in Alkaline Solutions in the Temperature Range 298-363 K.
H.R. Corti y R. Fernández Prini.
J. Chem. Soc. Faraday I, 78, 545 (1982).
- Constance of HCl in Water-Sulfolane Solvents at 25,30 and 40°C; A Comparison of Conductance Equations.
S.D. Klein, S. Pawlak, R. Fernández Prini y R.G. Bates.
J. Solut. Chem. 10, 333 (1981).
- Determinación de Conductividades de Electrolitos a Alta Presión y Temperatura: Diseño del autoclave y ensayo a alta Presión.
R. Crovetto, N. Gutierrez y I. Petragalli.
Energía Nuclear N° 4, 68 (1981).
- Filtración Caliente I: Filtros de Grafito. Influencia de la Interacción Superficial en la Eficiencia de Retención.
R. Barbieri, E.K. de Blanco y S.J. Liberman.
Energía Nuclear N° 7, 35 (1982).
- Filtración Caliente II: Filtros Magnéticos Efecto del Caudal, Concentración y Temperatura.
R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
Energía Nuclear N° 7, 41 (1982).
- Formation of Spherical Colloidal Nickel Ferrite Particles as Model Corrosion Products.
A.E. Regazzoni y E. Matijevic.
Corrosion 38, 212 (1982).
- Protective Organic Coatings: Membrane Properties and Performance.
H.R. Corti, R. Fernández Prini y D. Gómez.
Progress in Organic Coating, 10, 5 (1982).
- The Kinetics of the Dissolution of Magnetite in Thioglycollic Acid Solutions.
M.A. Blesa, E.C. Baumgartner y A.J.G. Maroto.
J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), 1982, 1964.
- Apparent molal Heat Capacities and Volumens of Aqueous Sodium Bisulfide and Hydrogen Sulfide near 25°C: The Temperature Dependence of H₂S Ionization.
J.A. Barbero, K.G. McCurdy y P.R. Tremaine.
Can. J. Chem., 60, 1872 (1982).

- Sorption, of Mixed Methanol + Water Vapour by Exchange Resins.
R. Crovetto y E. Timmermann.
J. Chem. Soc. Faraday I, 78, 2609 (1982).
- Evaluación de Mezclado Refrigerante Moderador en la Central Nuclear en Atucha.
F. Roumiguere y G.A. Urrutia.
Actas de la VII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 159/163 .
- Análisis Comparativo del Comportamiento de Tubos de Generador de Vapor y del Control Químico del Secundario de la Central Nuclear en Atucha.
R. Fernández Prini, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto y F. Roumiguere.
Actas de la VII Reunión de la AATN, (Imp. 1981) pág. 171/176.
- Características Químicas de las Resinas Aniónicas de Intercambio de Grado Nuclear.
R. Fernández Prini, J. Lucero y A. Salvador.
Actas de la VII Reunión de la AATN, (Imp. 1981) pág. 177/182.
- Filtración de Soluciones Acuosas de Magnetita a Través de Lechos Granulares de Grafito a Temperatura Ambiente.
R. Barbieri, E.K. de Blanco, R. Grosso y S.J. Liberman.
Actas de la VIII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 183/187.
- Solubilidad de Gases en Agua a Alta Temperatura.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
Actas de la VIII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 189/193.
- Aplicación de Resinas de Intercambio iónico para la Concentración de Boro en Soluciones Acuosas.
M.I.C. de Casas, G.N.B. de Salas y M.H. de Pahissa.
Actas de la VIII Reunión de la AATN, (Imp. 1981) pág. 195/198.
- X - Propiedades Electrocinéticas del Dióxido de Zirconio en Agua.
A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
Actas de la VIII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 283/187.
- Aparato para Determinar Trazas de Oxígeno en Gases Líquidos.
R. Fernández Prini, J.A. Barbero y L.J. Helzel García.
Actas de la VIII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 389/393.
- Determinación de Conductividades de Electrolitos a Alta Presión y Temperatura: Diseño del autoclave y Ensayo a Alta Presión.
R. Crovetto, N. Gutierrez y I. Petragalli.
Actas de la VIII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 395/400.

- Diseño y Construcción de un Integrador para un Espectrómetro de Resonancia Paramagnética.
B.A. Gilardoni.
Actas de la VIII Reunión de la AATN (Imp. 1981) pág. 421/472.
- Behaviour of Cobalt (II) in Aqueous Suspensions of Magnetite.
R.M. Larotonda, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni.
Colloid and Surfaces, 5, 197 (1982).
- Interfacial Properties of Zirconium Dioxide and Magnetite in Water.
A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
J. Colloid Interf. Sci., 91, 560 (1983).
- The Interaction of Morpholine with Metal Ions. I. Copper Complexes.
N.H. Piacquadío y M.A. Blesa.
Polyhedron, 1, 437 (1982).
- The Aquation of Fe-N Bonds in Pentacyano (ligando) Ferrate (2-) Ions: Electronic and Medium Effects.
P.J. Morando y M.A. Blesa.
J.C.S. Dalton Trans., 1982, 2147.
- Contribution of the Cavity-Formation or Hard Sphere Term to the Solubility of Simple Gases in Water.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
J. Phys. Chem., 86 4094.
- Aspectos Termodinámicos de las Soluciones de Electrolitos.
R. Fernández Prini.
Anales Acad. Nac. Cienc. Ex. (en prensa).
- Aspectos Termodinámicos de la Solubilidad de Gases en Líquidos a Temperaturas Mayores que la de Ebullición del Solvente.
R. Crovetto, M.L. Japas y R. Fernández Prini.
Anales Asoc. Quím. Arg., (en prensa).
- The Hydrothermal Decomposition of Ion Exchange Resins.
R. Fernández Prini, C.R. de Pattin y P. Schulman.
Power Industry Research, (en prensa).
- Corrosion of Austenitic Steels in Water at 220°C.
A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
Proceedings of the VII Interamerican Conference on Materials Technology, p. 27, México (1981).
- Interaction of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. VI. Dissolution of Nickel Ferrite in EDTA Solutions.
A.E. Regazzoni y E. Matijevic.
Colloids and Surfaces (en prensa).

- Colloid Particle Behaviour in Can-Decon Decontamination.
E. Baumgartner y J. Torok.
Proceedings International Conference on Decontamination
of Nuclear Facilities, Niagara Falls, Canadá, p.3-99 (1982).
- The Kinetics of the Can-Decon Process.
D.H. Lister y E.C. Baumgartner.
Proceedings International Conference on Decontamination of Nuclear
Facilities, Niagara Falls, Canadá, p. 3, 81 (1982).
- Determinación de la Eficiencia de Retención del Sistema TC de la
Central Nuclear en Atucha.
X M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto,
F. Roumiguere y G.A. Urrutia.
Actas de la IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de
Tecnología Nuclear, p. 165/168 (1982).
- Efectos de Granulometría del Lecho y Morfología del Depósito en
la Filtración de Magnetita a Través de Lechos Granulares de
Grafito.
R. Barbieri, E.J. Bercovich y S.J. Liberman.
Actas de la IX Reunión Científica de la AATN, p. 169/174 (1982).
- Evaluación del Desgasificador de la Central Nuclear en Atucha.
X M.A. Blesa, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto, J.G. Riesgo, F. Roumiguere
y G.A. Urrutia.
Actas de la IX Reunión de la AATN, p. 187/191 (1982).
- Interfacial Properties of Zirconium Dioxide and Magnetite in Water.
A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa.
J. Coll. Interf. Sci., (en prensa).
- Model of the Deposition of Colloidal Crud Particles on the Fuel
Elements of Nuclear Power Plants.
G.A. Urrutia, S.I. Passaggio, A.J.G. Maroto, M.A. Blesa.
Nucl. Sci. Eng. (en prensa).
- Mechanism of Oxide Dissolution by Acid Chelating Agents.
M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
X Conferencia Principal presentada en la International Conference
on Decontamination of Nuclear Facilities. American Nuclear So-
ciety and Canadian Nuclear Society, Niagara Falls, Canadá,
Septiembre 1982.
- Preparation and Spectral Properties of the Sodium Salts of Penta-
cyano (ligand) Ferrate (II) Complexes.
M.A. Blesa, P.J. Morando, V.I.E. Bruyere y L.A. Olabe.
Trans. Metal Chem. (en prensa).

- Thermal Breakage of Fe-L Bonds in $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Correlation with Solution Kinetics.

M.A. Blesa, P.J. Morando, V.I.E. Bruyere y A. Esteban.
Thermochim. Acta (en prensa).

- Formation of Uniform Colloidal Mixed Cobalt-Nickel Ferrite Particles.

A.E. Regazzoni y E. Matijevic.
Colloids and Surface (en prensa).

- Influencia de Variables Operacionales en la Transferencia de Gases Disueltos en el Reactores de la Central Nuclear Atucha.

G.A. Urrutia.

Actas de la IX Reunión de la AATN, p. 119/122 (1982).

- Deposition of Particles of Crud sobre los Elementos Combustibles: Modelo para Flujos Turbulentos con Barrera Potencial.

G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

Actas de la IX Reunión de la AATN, p. 205/208 (1982).

- Formación de Oxidos en Aceros a Alta Temperatura.

A.M. Olmedo, M. Villegas, R. Crovetto y H.R. Corti.

Actas de la IX Reunión de la AATN, P. 347/351 (1982).

- Thermodynamics of Aqueous Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide: Heat Capacity, Volumes and the Temperature Dependence of Ionization.

J.A. Barbero, K.G. McCurdy y P.R. Tremaine.

Can.J. Chem. (en prensa).

- Tesis Doctoral: Caracterización y Estudios Cinéticos de Complejos de Iones Metálicos en Ligandos Piridínicos.

P.J. Morando.

Universidad Nacional de La Plata, (1981).

Patentes

- Patente de Invención N° 227.255 otorgada por la Dirección Nacional de la Propiedad Industrial.

M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

Procedimiento para la Descontaminación de Superficies Metálicas que han Estado en Contacto con Agua Contaminada Radiactivamente a Alta Temperatura y Presión.

B.- Trabajos Presentados a Congresos

Reunión Científica de Becarios de la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, Junio 1981.

- Complejos de Derivados Piridínicos con Iones Metálicos.
P.J. Morando y M.A. Blesa,

VII Conferencia Interamericana de Tecnología de Materiales, México, 1981.

- Corrosión de Aceros Inoxidables en Agua a 220°C.
M.A. Blesa, A.M. Olmedo, M. Villegas, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.

X Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca, Noviembre 1981.

- Descontaminación Química de Reactores Nucleares I. Estudios de Disolución de Oxidos en Laboratorio.
M.A. Blesa, E.B. Borghi, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto, P.J. Morando y A.E. Regazzoni.
- Descontaminación Química de Reactores Nucleares II. Estudios de Disolución de Oxidos y Descontaminación en Circuitos Experimentales.
M.A. Blesa y E.C. Baumgartner.
- Descontaminación Química de Reactores Nucleares III. Estudios de Disolución del Crud de la Central Nuclear Atucha.
M.A. Blesa, L.J. Helzel García, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto, J.G. Riesgo y G.A. Urrutia.
- Modelo de Transporte de Amoníaco e Hidracina en Circuitos Secundarios de Centrales Nucleares.
M.A. Blesa, A.A. Klekl, N.H. Piacquadío y G.A. Urrutia.
- Estudios de Superficies de Aceros Sometidos a Distintas Condiciones Redox en Agua a Alta Presión y Temperatura.
M.A. Blesa, R. Crovetto, A.M. Olmedo, M.C. Geldstein, R. Bordoni y M. Villegas.
- Morfología y Composición de Oxidos de Hierro Crecidos y Depositados sobre Hierro Metálico.
M.A. Blesa, M. Villegas y A.M. Olmedo.

- Propiedades Superficiales de Partículas de Crud Sintético.
M.A. Blesa, N.M. Figliolia, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto y S.I. Passaggio.
- Modelo de Generación de Transporte de Actividad en la Central Nuclear Atucha.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y G.A. Urrutia.
- Distribución de Gases en H_2O y D_2O en Equilibrio Líquido Vapor a Distintas Temperaturas.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
- Degradación Térmica de Resinas de Intercambio Iónico de uso en Sistemas de Limpieza.
R. Fernández Prini y P. Schulman.
- Influencia de la Temperatura en la Retención de Magnetita en Lechos Profundos de Grafito.
J.M. Grimaux y S.J. Liberman.
- Filtración Magnética en Suspensiones Acuosas de Magnetita. Efecto del Caudal, Concentración y Temperatura.
R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.

XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba, Septiembre 1982.

- Estimaciones de Propiedades Termodinámicas de Soluciones Acuosas de Electrolitos a Altas Temperaturas.
H.R. Corti.
- Química del Iodo en Soluciones Acuosas a Alta Temperatura. Estudio Experimental del Equilibrio $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.
H.R. Corti.
- La Reducción del Complejo Férrico del Acido Nitrilotriacético por Hidrazina.
I. Funai y M.A. Blesa.
- Preparación y Propiedades de las Sales Sódicas de los Aniones Complejos Pentacianoligandoferrato (II) que Contienen una Amina Aromática.
M.A. Blesa, V.I.E. Bruyere, P.J. Morando y J.A. Olabe.
- Cinética de la Disolución de Magnetita con Acido Oxálico.
E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, H.A. Marinovich y A.J.G. Maroto.

- Transformaciones de Fase Hidrotérmica de Oxidos de Hierro. I. La Transformación de la Akaganeíta en Magnetita por Reacción con Hidracina.
M.A. Blesa, M. Mijalchik y A.J.G. Maroto.
- Titulaciones Potenciométricas a Alta Temperatura y Presión.
M.A. Blesa, H.R. Corti, N.M. Figliolia y A.J.G. Maroto.
- Mecanismo de Formación de Partículas Monodispersas de Hematita.
E.K. de Blanco, M.A. Blesa y S.J. Liberman.
- Control de Concentración de Acido Oxálico en Procedimientos de Descontaminación Química de Superficies Radiactivas.
G.B. Reartes, S.J. Liberman y M.A. Blesa.
- Influencia de Dispersantes sobre la Cinética de Reacciones Heterogéneas. Disolución de Magnetita con Acido Tioglicólico.
E.C. Baumgartner y J.M. Romagnolo.
- Influencia de la Relación de Tamaños Grano-Partícula en la Retención de Oxidos de Hierro en Lechos Profundos de Grafito.
J.M. Grimaux, E.K. de Blanco y S.J. Liberman.
- Constantes de Disociación de Bases Débiles en D₂O Utilizando Electrodo Sensibles a Iones.
R.G. Bates, R. Fernández Prini y C.R. de Pattin.

I Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia,
La Plata, Octubre-Noviembre 1982.

- Transporte de Radiactividad en Centrales Nucleares: Modelo para Reactores de Agua Presurizada con Recambio Continuo de Elementos Combustibles.
G.A. Urrutia, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa.

Reunión Nacional de Física 82, La Plata 1982.

- La Doble Capa Eléctrica de Partículas de Ferritas de Cobalto $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 1$) Inmersas en Soluciones Acuosas y su Interacción con Partículas de Dióxido de Circonio.
M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.J.G. Maroto.

International Association for the Properties of Steam, Executive Committee Meeting Ottawa, Septiembre 1982.

- Gas Solubilities in Water and Aqueous Solutions at High Temperature;
Report to W6 IV.
R. Crovetto y R. Fernández Prini.
- The Hydrothermal Decomposition of Ion- Exchange Resins.
Report to W6 IV.
R. Fernández Prini, C.R. de Pattin y P. Schulman.

Conferencia Internacional sobre "Descontaminación de Instalaciones Nucleares, Niagara Falls, Ontario-CANADA, Septiembre 1982.

- The Mechanism of Oxide Dissolution by Acid Chelating Agent.
M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

C.- Publicaciones Internas

- Aspectos Relativos a la Química del Agua.
A.J.G. Maroto.
IN.QR. C 14, 1981.
- Química de Reactores: Curso de Trainees de ENACE, Segunda Parte.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
IN.QR. C 16, 1981.
- Determinación de Hierro en Bajas Concentraciones (Método TPTZ).
S.J. Liberman y S.P. Alí.
IN.QR. C 17, 1981.
- El Problema de la Actividad Iónica Individual.
R.G. Bates.
Conferencia QR, CNEA-AC-68, 1981.
- Generación de Transporte de Productos de Corrosión en el Sistema Secundario de la Central Nuclear Atucha I.
M. Brofman, A. Caridi, R. Cesario, R. Cosentino, N. Di Paolo, R. Fernández Prini, J.M. Grimaux, L.J. Helzel García, R. Jiménez Rebagliati, S.J. Liberman, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto, M. Mijalchik, N. Piacquadío, J.G. Riesgo, J.N. Romagnolo, D.A. Scopetta, G.A. Urrutia, M. Villegas y P. Zanni.
CNEA-IN.QR. C 18 (1982).
- Fenómenos Coloidales y de Superficie en la Corrosión de Metales.
E. Matijevic.
Conferencia QR; CNEA-AC-2, (1982).

- Compatibilidad de Materiales. Curso de Postgrado en Protección Radiológica y Seguridad Nuclear.
S.J. Liberman.
CNEA-AC-35, (1982).
- Estimación de Residuos Radioactivos Provenientes de la Descontaminación de la Bomba QF02.
E.C. Baumgartner.
IN.QR. AI/1/82.
- Análisis de Sellos de Máquina de Carga de Elementos Combustibles.
H.R. Corti.
IN.QR. AI/2/82.
- Programa Evaluación Tratamiento de Bajo Fosfato en el Circuito Secundario de la CNA I.
C.R. de Pattin y R. Fernández Prini.
IN.QR. AI/3/82.
- Cálculos para Sedimentos de Barros a Extraerse del Generador de Vapor de Atucha.
G.A. Urrutia y N. Di Paolo.
IN.QR. AI/4/82.
- Determinación Química de Dosis en CNA Período Mayo/Julio 1982.
G.B. Reartes y S.J. Liberman.
IN.QR. AI/5/82.
- Determinación Química de Dosis en Central Nuclear Atucha.
G.B. Reartes y S.J. Liberman.
IN.QR. AI/6/82.
- Generación de D₂, Almacenamiento e Inyección en el Medio Refrigerante Moderador.
N. Di Paolo.
IN.QR. AI/7/82.
- Comportamiento de Tuberías de Cobre Soportadas sobre Acero al Carbono.
A. Iglesias.
IN.QR. E/1/82.
- Especificaciones y Dosificación de Hidróxido de Litio e Hidracina en el CEAP-LOOP.
H.R. Corti.
IN.QR. CL/2/82.
- Circuito Secundario Modelo.
R. Fernández Prini.
IN.QR. CL/3/82.

- Precondicionamiento Químico del CEAP-LOOP.
H.R. Corti.
IN.QR. CL/4/82.

- Composición de Condiciones de Reactores y Ensayos de Autoclaves en el Control de Calidad de Piezas de Zry-4.
M. Villegas y M.A. Blesa.
IN.QR. GM/1/82.

- A Literature Review on the Corrosion Behaviour of Alloys 600, 690 and 800 Applied as Steam Generator Tubing Materials in PWR's Secondary Medium.
A.M. Olmedo.
KWU R 412/OS 1430/01.

- Determinación de Sodio, Cloruro y Sulfato en Aguas de Alta Pureza.
H. Corti.
IN.QR. NA/1/83.

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA
DE REACTORES".

A.- Dirección de Centrales Nucleares.

Central Nuclear Atucha I.

- Se colaboró y se brindó asesoramiento en la operación de limpieza del sistema TE.
- Se continuó con la provisión de dosímetros químicos.
- Se continuó con la medición periódica de la concentración absoluta de crud en el sistema primario.
- Se realizó el montaje de un tomamuestras en el sistema TU que se usó para determinar la concentración de crud en dicho sistema.
- Se inició la medición periódica de la concentración de deuterio disuelto en el sistema primario.
- Se comenzó a brindar el servicio de certificación de eficiencia de retención de ^{131}I por carbón activado impregnado.
- Se brindó asesoramiento con respecto a la detección y prevención de entrada de agua del río al condensador..
- Se desarrolló y puso a punto un método espectrofotométrico para determinar oxígeno en H_2O y D_2O en niveles menores de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$.
- Se brindó asesoramiento sobre la posibilidad de fabricar los sellos de la máquina de carga.
- Se estudió la corrosión galvánica de los sellos de plata del pre-surizador en contacto con el acero inoxidable; se determinó la influencia de la temperatura y la concentración de oxígeno.
- Se planificó y organizó la operación de Ciclaje Fisicoquímico durante la parada programada de Julio 1981.
- Se llevó a cabo conjuntamente con personal de la Central la limpieza química y mecánica del sistema TR3.
- Se asesoró a la Central sobre la factibilidad de un generador de D_2 con su sistema de almacenamiento e inyección.

- Se participó de la limpieza mecánica de los generadores de vapor.
- Se estudió y se evaluó el transporte de materia del sistema secundario.
- Se estudió en planta y se modeló el comportamiento del oxígeno y de la hidracina en el tanque de alimentación, con miras a optimizar el control químico del circuito secundario.

Central Nuclear Embalse.

- Se colaboró en la operación de acondicionamiento a alta temperatura del circuito primario de la Central .

Proyecto Central Nuclear Atucha II

- Se evaluó la conveniencia de instalar sistemas de filtración y control químico en diversos puntos del circuito secundario.
- Se evaluó la influencia que los desechos de la Planta de Agua Pesada podía tener sobre la calidad del agua en las obras de toma.
- Se participó en discusiones técnicas y se asesoró al Proyecto en aspectos de Química de Reactores de los sistemas de destritiado, limpieza, tratamientos de residuos, descontaminación y retención de ^{14}C .

Proyecto Circuito Experimental de Alta Presión.

- Se brindó asesoramiento al proyecto CEAP en aspectos vinculados al sistema de desoxigenación y control de oxígeno, acondicionamiento del circuito e intercambiadores iónicos en sistemas de limpieza así como en el control de operación de la planta de desmineralización.

Proyecto RA-7

- Se colaboró en la Ingeniería conceptual y las características de diseño de los sistemas primario y secundario, de gas de cobertura, de intercambiadores iónicos, de laboratorios de control, de venenos químicos correspondientes al Proyecto RA-7.

ENACE S.A.

- Se dictó un curso de Química de Reactores para entrenamiento del personal de ENACE.
- Asesoramiento sobre diversos Sistemas y Subsistemas de CNA II.

SEMINARIOS DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

AYMONINO, P.J.	"Areas de Investigación en Química Inorgánica".
RIESS, R.	"La Química del Agua en Centrales Nucleares: últimos desarrollos en KWU".
HEUSLER, K.	"Oxide Electrodes"
BLUM, L.	"La Doble Capa Eléctrica".
BLESA, M.A.	"Mecanismos de Disolución de Oxidos Metálicos".
CORTI, H.R.	"Estudios Electroquímicos y Termodinámicos en el Central Electricity Research Laboratory (Gran Bretaña)."
BARAN, E.J.	"Cristaloquímica de Oxo-Compuestos".
HELMI, A.K.	"Los Potenciales Eléctricos en Sistemas de Arcillas/Electrolitos".
OLABE, J.A.	"Mecanismos de Reacciones de Hidracina con Prusiatos.
BRASLAVSKY, S.E.	"Espectroscopía Optoacústica, su Aplicación a la Determinación de Isomerizaciones Moleculares".
VALVERDE, N.	"Disolución de Oxidos Metálicos en Soluciones Acuosas Acidificadas".
POSADAS, D.	"Adsorción Específica en la Interfase Mercurio/Solución Acuosa de Mezclas de Cloruro y Ioduro de Potasio".

CURSOS Y CONFERENCIAS DICTADAS POR EL DEPARTAMENTO "QUIMICA
DE REACTORES"

- Compatibilidad de Materiales.
Octubre 1981-Octubre 1982.
- "Curso de Química de Reactores" en el Curso de Postgrado
de Ingeniería Nuclear-Facultad de Ingeniería-Universidad
de Buenos Aires-Julio 1982.
- "Aspectos Relativos de la Química de Reactores"-Universi-
dad Nacional de Córdoba, 1982.
- "Termodinámica y Estructura de Soluciones de Electrolitos:
Su estado Actual". Jornadas Abel Sánchez Díaz-Academia Na-
cional de Ciencias-Noviembre 1982.

