

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1985

00.85.05
(03.85.00)
CNEA NT - 37/85

Departamento Química de Reactores

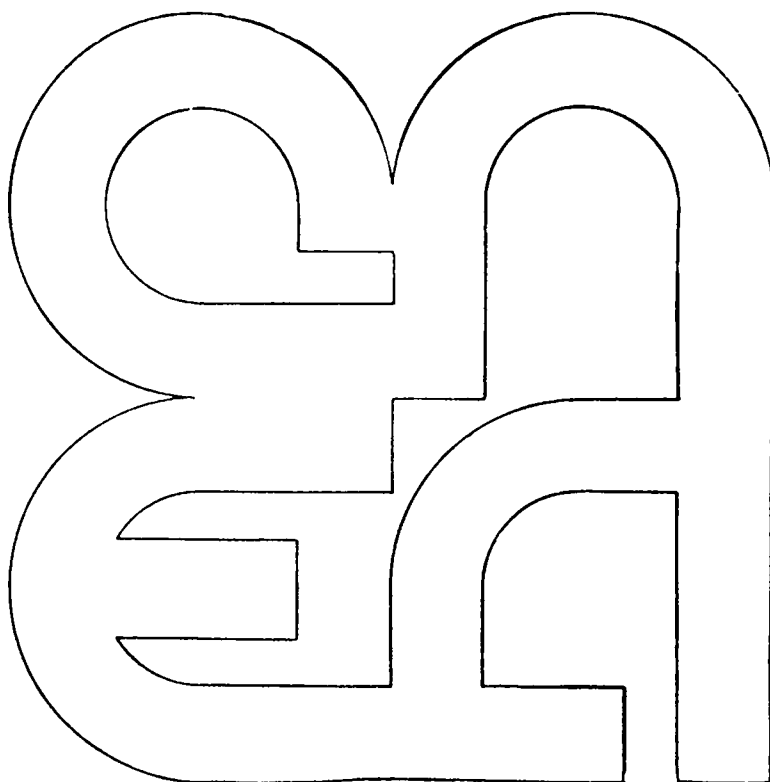
Informe de Actividades
1983 - 1984

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones

Buenos Aires - Argentina
Noviembre 1985



Departamento Química de Reactores

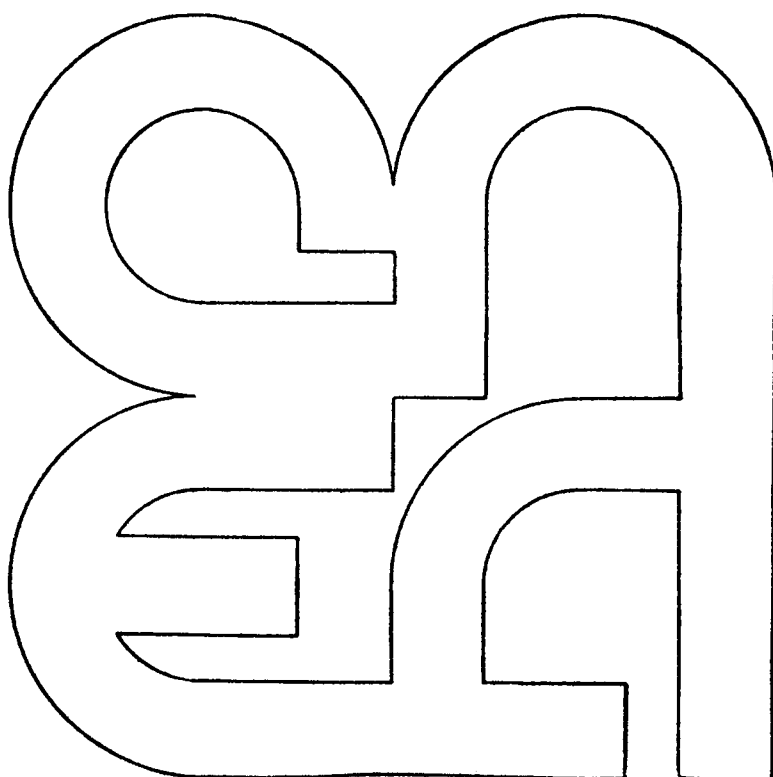
Informe de Actividades
1983 - 1984

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones

Buenos Aires - Argentina
Noviembre 1985



INTRODUCCION

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

El objetivo del Departamento es brindar servicios y asesoramientos en aspectos de Química del Agua y Química de Reactores a reactores y centrales nucleares en todas sus fases: diseño, construcción, puesta en marcha, operación y cierre de plantas.

Durante el período 1983-1984, el Departamento mantuvo su política de formación de personal en el exterior en centros de excelencia y participó activamente en comisiones internacionales (de OIEA, de IAPS y del IUPAC) y nacionales (Termodinámica Química, de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, de la Asociación Fisicoquímica Argentina y de la Asociación Química Argentina).

En sus laboratorios han realizado pasantías, profesionales de universidades nacionales y extranjeras. Fomentó además, reuniones periódicas para intercambiar problemas de diseño y de operación con la Central Nuclear Atucha I, Central Nuclear Embalse, Central Nuclear Atucha II y ENACE SA.

La estructura del Departamento se modificó para adecuarla a requerimientos externos creando a mediados de 1984 la División "Servicios Nucleares", que conjuntamente con las Divisiones "Control Químico", "Química Bajo Radiación" y "Fisicoquímica del Moderador y Refrigerante" integra el Departamento.

Los trabajos de investigación orientada y servicios se han mantenido como en años anteriores (ver anexos) ampliándose esta última prestación a la industria nacional.

Merece destacarse que se ha perfeccionado el trabajo de equipos multidisciplinarios arrojando resultados que no sólo optimizaron los aspectos técnicos sino económicos. De esto merece des-

tacarse el desarrollo del sistema KPM realizado por ENACE SA para la Central Nuclear Atucha II y la recuperación de los pistones de la bomba TA con CNA I y la Gerencia de Procesos Químicos.

Las facilidades edilicias se han visto retrasadas debido a problemas presupuestarios. Sin embargo esperamos inaugurar en febrero de 1986, parte de los laboratorios proyectados, el Edificio de Facilidades Especiales que permitirá poder implementar las líneas de alta presión y temperatura y los circuitos modelos para simular el comportamiento del sistema secundario de las centrales.

Agradezco el continuado y decidido apoyo brindado al Departamento por la Dirección de Investigación y Desarrollo a través de sus sucesivos directores, los Drs. Hugo J. Herramuspe y Mario J. Mariscotti, del Sr. Gerente de Investigaciones Dr. Rómulo L. Cabrini y la cooperación prestada por diversos sectores de la Gerencia de Investigaciones, Gerencia de Desarrollo y Procesos Químicos.

Quisiera destacar que muchas de las actividades del Departamento fueron realizadas en estrecha colaboración con la Dirección de Centrales Nucleares, principalmente con personal de CNA I, CNA II, CNE y con ENACE SA. Esta forma de trabajar, resultado de minimizar la superposición de tareas a través de la formación de equipos multidisciplinarios incrementó la posibilidad de encarar proyectos de gran envergadura y obtener soluciones operacionales y de ingeniería eficaces, en tiempos cortos.

Nuevamente la Dra. S.J. Liberman tuvo a su cargo la tarea editorial del Informe, la Sra. Hilda Gancedo de la Secretaría del Departamento preparó el manuscrito y el Sr. Binda la impresión. A todos ellos agradezco el esfuerzo que han realizado, sin el cual no hubiera podido ser concretado.

A.J.G. MAROTO

INDICE

	página
1 Cálculo de solubilidad de electrolitos a partir de medidas de conductividad.....	1
2 Método de corriente continua para la determinación precisa de conductividad electrolítica a alta temperatura.....	3
3 Desarrollo de un dilatómetro para la determinación de soluciones acuosas a altas presiones y temperaturas.....	10
4 Termodinámica de solución de yeso y anhidrita en agua sobre un amplio intervalo de temperatura.....	15
5 Energía de interacción intermolecular de agua con gases nopolares.....	22
6 Solubilidad de gases en H_2O en un amplio rango de temperatura.....	28
7 Solubilidad de gases nopolares en etilenglicol.....	34
8 Radiólisis de soluciones de nitrato de gadolinio.....	41
9 Influencia de la temperatura sobre la interfaz magnetita-solución acuosa de electrolito.....	48
10 Disolución de ferritas de cobalto con ácido tioglicólico.....	55
11 Disolución reductiva de magnetita en H_2SO_4 acuoso: modelo de sitios de unión y resultados experimentales.....	61
12 Transferencia electrónica interfacial en la disolución de óxidos que contienen Fe (III).....	67
13 Dependencia del pH de la disolución de magnetita en soluciones acuosas de ácido oxálico.....	80

14	La naturaleza de los sitios reactivos en la disolución de óxidos metálicos por agentes quelatos ácidos en solución acuosa.	86
15	Modelo de la adsorción química de aniones de ácidos débiles por óxidos metálicos...	90
16	Adsorción de EDTA sobre goetita.....	100
17	Mecanismo de disolución de la magnetita por soluciones acuosas de hierro(II) en presencia de ácido nitrilotriacético...	105
18	Termodinámica y modelos en la adsorción de aniones sobre óxidos metálicos.....	112
19	Preparación de coloides esféricos de dióxido de circonio hidratado y sus transformaciones de fase a altas temperaturas.	122
20	Características de óxidos crecidos hidrotérmicamente en superficies de hierro y aceros inoxidable; su relación con la descontaminación.....	127
21	Influencia de polielectrolitos sobre la reacción de disolución de magnetita con ácido tioglicólico.....	129
22	Transformaciones de fase de hidratos cristalinos por pérdida de agua.....	136
23	Efecto de polielectrolitos sobre la precipitación de óxidos de hierro.....	143
24	Cinética de las transformaciones de fase de la akaganeíta en suspensiones acuosas con hidracina a altas temperaturas.....	149
25	Productos de corrosión en centrales nucleares: estudios fundamentales y consecuencias prácticas.....	157
26	Características morfológicas, estructurales y químicas del óxido generado en el acondicionamiento térmico del circuito.	166
27	El comportamiento de los productos de corrosión coloidales del circuito primario de la Central Nuclear Atucha I.....	172

28	Corrosión bajo tensión a 290°C de la aleación 800 en agua con alto contenido de cloruros.....	177
29	Corrosión galvánica de láminas de plata en contacto con acero inoxidable.....	184
30	Estudio de la retención de óxidos en los filtros TA de la CNA I con un circuito experimental para usos múltiples.....	191
31	Análisis de la eficiencia de los filtros TA de la CNA I mediante un circuito experimental para usos múltiples.....	198
32	Detección y cuantificación de entradas de aire en el circuito primario de CNA I...	205
33	Estudio de la posible acción electroquímica en las fallas registradas en los elementos de cierre de las válvulas de seguridad del presurizador.....	215
34	Desarrollo de empaquetaduras de alta presión para la máquina de recambio de elementos combustibles de la CNA I.....	219
35	Evaluación de los diferentes agentes alcalinizantes volátiles en el circuito secundario de centrales nucleares.....	224
36	Modelo de eliminación de O ₂ en el circuito secundario de la CNA I.....	228
37	Generación y transporte de productos de corrosión en el sistema secundario de la CNA I.....	235
38	Transporte de productos de corrosión en el sistema secundario de la CNA I durante transientes operacionales.....	241
39	Desgaste de tubos y barros en el generador de vapor de Atucha I.....	257
40	Cinética de la descomposición de hidracina en el generador de vapor de la CNA I..	266
41	Interpretación de las relaciones de concentración de volátiles en los generadores de vapor de CNA I en función de la potencia de operación del reactor.....	272

42	Concentración e impurezas en el ciclo vapor-agua.....	280
43	Sistema experimental para determinar la distribución entre vapor y agua de aditivos y contaminantes.....	288
44	Análisis del control químico de un sistema agua-vapor por adición de hidracina...	293
45	Control químico y criterios de diseño de circuitos que emplean el ciclo vapor agua.	297
46	Oxidación heterogénea de hidracina por cromato de bario.....	314
47	La autooxidación de hidracina catalizada por el pentaciano-ferrato (II).....	319
48	Limpieza química de generadores de vapor: un desafío próximo?.....	328
49	Ensayos de calificación de procedimientos de limpieza química de generadores de vapor.....	335
50	Descontaminación química: perspectiva actual.....	342
51	Circuito de recirculación para el desarrollo de procesos de descontaminación y limpieza química.....	351
52	Concentración residuos de descontaminación química con CITROX.....	358
53	Descontaminación y decapado de los pistones de impulsión de bombas TA.....	361
54	Eliminación electroquímica de óxidos formados hidrotérmicamente sobre aceros inoxidables.....	363
55	Importancia de las inclusiones no metálicas durante la descontaminación de aceros austeníticos.....	370
56	Constantes de acidez de la bendicina en soluciones acuosas.....	373
57	Influencia del radio de partícula en la retención de magnetita en filtros magnéticos y por alto gradiente de campo.....	382

58	Filtración magnética de mezclas de óxidos de hierro.....	389
59	Equilibrios de intercambio borato-hidroxilo en resinas aniónicas de grado nuclear.	396
60	Retención de iones por resinas aniónicas fuertes.Efecto del calentamiento sobre el CO ₂ retenido.....	403
61	Sistema de retención de CO ₂ en solución alcalina.....	410
62	Análisis de laboratorio de C activado para filtros de centrales nucleares..	414
63	Inhibición de la fuorescencia de naftilaminas por Paraquat en sistemas organizados.....	419

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES	425
PUBLICACIONES.....	429
ASESORAMIENTOS Y PRESTACION DE SERVICIOS..	443
SEMINARIOS.....	446
CURSOS Y CONFERENCIAS.....	447
PROYECTOS MECANICOS.....	448

1. CALCULO DE SOLUBILIDAD DE ELECTROLITOS A PARTIR DE MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

R. Fernández Prini y J.C. Justice ^{*}.

La determinación de la solubilidad de electrolitos a partir de medidas de conductividad se ve facilitada por la existencia de diversas teorías que describen con exactitud la variación de conductividad electrolítica con la concentración (hasta 0,1 molal). En base a esto la Comisión V-8 de IUPAC solicitó la realización de este estudio.

En el trabajo ¹ se han puntualizado las limitaciones del método así como los cuidados necesarios para llevar a cabo la determinación. En el caso de electrolitos muy poco solubles, la calidad del solvente es importante para poder extraer con precisión su contribución a la conductividad de la solución, dado que la misma será relativamente apreciable.

Para el caso de electrolitos totalmente disociados, la conductividad Λ se expresa por polinomios en la fuerza iónica, I

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - S\sqrt{I} + EI \ln I + J_1 I - J_2 I^{3/2} \quad (1)$$

donde Λ^{∞} es la conductividad a dilución infinita S y E sólo dependen de Λ^{∞} y de las propiedades del solvente puro. J_1 y J_2 incluyen un parámetro de tamaño que, para electrolitos disociados, es específico de cada soluto. Se recomienda usar la ecuación de Fuoss-Hsia ³ para electrolitos simétricos y la de Quint-Viallard para asimétricos.

Para electrolitos parcialmente disociados es necesario tener en cuenta el equilibrio de asociación iónica. Cuando el electrolito es asimétrico la formación de un par iónico genera especies con carga neta las

* Laboratoire d'Electrochimie, Université Pierre et Marie Curie, París-Francia.

que contribuyen a la conductividad medida, por ello no se recomienda la utilización del método de conductividad para estos casos. Para electrolitos simétricos, se ~~sustituye~~ (1) por

$$\Lambda = \alpha (\Lambda^\infty - S \sqrt{\alpha I} + E \alpha I \ln (\alpha I) + J_1(\alpha I) - J_2(\alpha I)^{3/2} \quad (2)$$

donde α es el grado de disociación del electrolito.

En el caso que la disociación sea un fenómeno esencialmente electrostático (asociación iónica pura) se puede usar en J_1 y J_2 el parámetro de distancia de la teoría de Bjerrum y el valor de K_A que establece dicha teoría.

Si la solución saturada es muy diluída pueden omitirse los términos J_1 y J_2 en (1) y (2). En lo posible se recomienda el uso del método experimental propuesto por Popovych⁴ que consiste en medir la conductividad de la solución saturada y de soluciones preparadas por dilución de la anterior.

Los detalles de las expresiones de los coeficientes de las ecuaciones (1) y (2) se encuentran en la referencia 1.

- 1.- Fernández Prini, R. y Justice, J.C., Pure and Appl. Chem. 56, 541 (1984).
- 2.- Fernández Prini, R. en: Physical Chemistry of Organic Solvent Systems Covington, A.K. y Dickinson, T., eds. Plenum Press, (1973).
- 3.- Quint, J. and Viallard, A., J. Solut. Chem. 7, 533 (1978).
- 4.- Popovych, O. , Anal. Chem., 38, 117 (1966).

2.

METODO DE CORRIENTE CONTINUA PARA LA DETERMINACION
PRECISA DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLITICA A ALTA
TEMPERATURA.

H.R. Corti, E. Rozenwasser y R. Fernández Prini.

Introducción

Es bien conocida la precisión y versatilidad de la técnica conductimétrica para obtener información experimental sobre las propiedades de transporte y también termodinámicas de soluciones acuosas de electrolitos. Ha sido ya utilizada con éxito a temperatura ambiente para el estudio fisicoquímico de una serie de sistemas de interés práctico (1,2).

La necesidad de estudiar estos sistemas a temperaturas mayores, manteniendo un elevado nivel de precisión (0,1% o mejor), requiere un cuidadoso diseño de la celda y una adecuada elección de los materiales.

Las celdas conductimétricas hasta ahora utilizadas para electrolitos a temperaturas mayores de 373 K (3,4) no logran alcanzar la precisión necesaria como para obtener información sobre propiedades termodinámicas de la solución.

Paralelamente con el desarrollo de celdas de vidrio para medidas convencionales en corriente alterna a altas presiones y temperaturas, este Laboratorio ha encarado el diseño y construcción de celdas de conductividad para medidas de corriente continua. Este método tiende a eliminar algunos problemas asociados con las celdas de corriente alterna dadas las características de las medidas de altas temperaturas.

Se ha descartado el uso de celdas de vidrio para esta etapa, dado que muchos de los sistemas de interés práctico en relación a la fisicoquímica del ciclo vapor-agua involucran medios alcalinos (hidróxido de litio,

amoníaco, fosfatos, etc.).

En este trabajo se describe el diseño y optimización de una celda de conductividad construida en zircaloy como material principal y el procedimiento experimental adoptado para la medida de conductividad eléctrica de soluciones acuosas de electrólitos hasta temperaturas de 573 K.

Celda de conductividad para alta temperatura

La tarea de construir celdas de conductividad para soluciones acuosas de electrólitos a alta temperatura tropieza con tres problemas de carácter práctico:

- i) Elección de un material químicamente inerte frente a soluciones ácidas y alcalinas
- ii) Elección de un material base que debe tener una elevada resistencia eléctrica en todo el rango de temperatura de trabajo.
- iii) Dicho material debe tener una baja deformabilidad con la temperatura y ésta debe ser preferentemente conocida.

El tercer punto descarta el Teflón como un posible material. Se decidió entonces la utilización de un material cristalino con óxidos protectores que satisfagan las dos primeras exigencias.

El zircaloy con un recubrimiento de su propio óxido (circonia) fue seleccionado luego de algunos ensayos preliminares como el material más adecuado para estos fines.

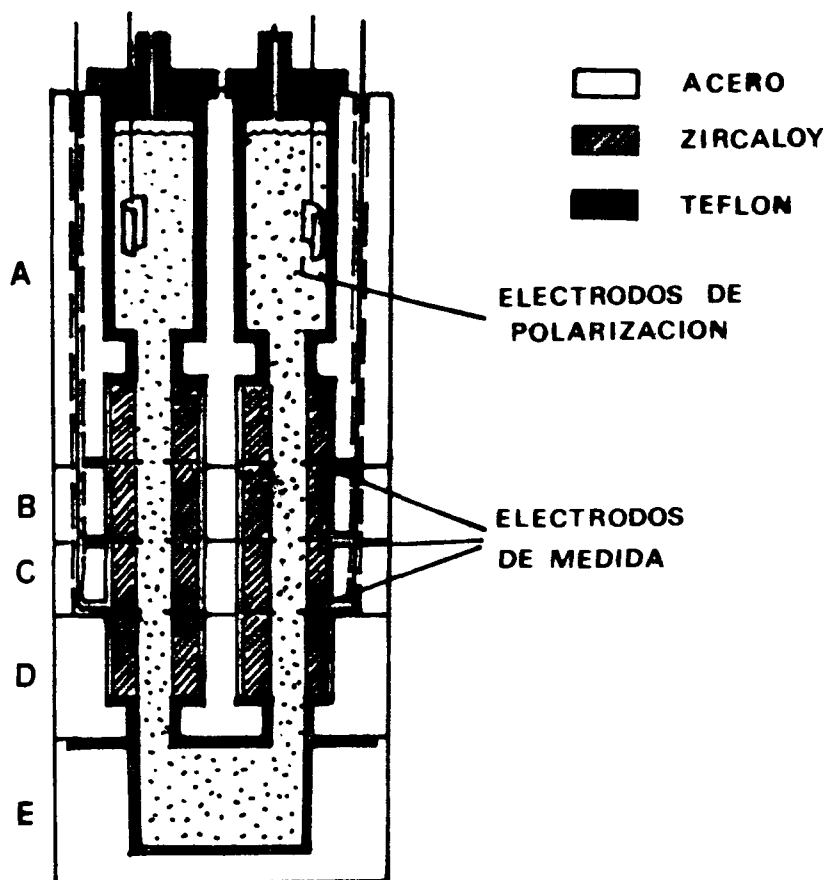
El óxido de circonio posee una gran resistencia química al ataque de soluciones agresivas de diverso origen, aún a temperaturas muy altas. Aunque muestra ciertas propiedades capacitativas que lo hacen indeseable para medidas en alterna, su resistividad a la corriente continua es muy alta.

El procedimiento de preparación de la superficie de zircaloy

expuesta a la solución es la siguiente:

- i) pulido mecánico de la superficie.
- ii) pulido electroquímico con HClO_4 en butilcelosolve.
- iii) anodizado electroquímico en una mezcla de ácidos fosfórico, cítrico y láctico en solución hidroalcohólica.

La calidad de las capas protectoras formadas fue evaluada por medición de la resistividad eléctrica de las mismas, utilizando mercurio y soluciones concentradas de electrolitos como líquidos de contacto.



Las películas de óxido están en general libres de poros o imperfecciones y la resistencia típica de las mismas es de $5.10^{-9} \text{ ohm.cm}^2$.

La figura muestra un esquema en escala 1:1 de la celda de conductividad. La parte central de la misma está compuesta por un par de columnas formadas con cuatro anillos de zircaloy cada una. La superficie interna de estos anillos, como así también las caras laterales están cubiertas por óxido.

Una serie de bloques (A-E) de acero inoxidable 316 sirven de guía y soporte a estos anillos. Tres electrodos de platino platinados en forma de disco separan los cuatro anillos y constituyen los electrodos de medida

Los discos de platino tienen un agujero central cuyo diámetro es 1 mm inferior al diámetro interior de cada anillo de zircaloy, de manera que una pequeña porción de la circunferencia interna del electrodo sobresale hacia el interior de la columna estableciendo el contacto con la solución que en ella se encuentra.

Para evitar la rotura por fricción de la película protectora se coloca un separador de Teflón muy delgado entre el disco de platino y el anillo. Las dos columnas están conectadas en la parte inferior (E), formando un tubo en forma de U que contiene la solución a medir.

Los electrodos de polarización (platino) se encuentran en la parte superior (A) de cada columna montados sobre las tapas de Teflón que poseen orificios para la carga y descarga de la solución.

La parte de solución que no está en contacto con óxido de circonio se encuentra separada del acero por una aislación de Teflón. Las conexiones a los discos de platino se realizan con alambre de plata a través de una serie de orificios laterales sobre ambas columnas (fig.b).

Cuatro tornillos pasantes mantienen fuertemente unidas todas las porciones de la celda. Una vez armada la misma se coloca dentro de una autoclave de presión en cuya tapa están dispuestas las conexiones para

los electrodos de medida y de polarización.

Una termocupla previamente calibrada y ubicada en una perforación sobre el soporte de acero mide la temperatura de la celda. La autoclave se sumerge en un baño de aceite de silicona termostatzado a $\pm 0,05$ K.

Se mide la f.e.m. entre cada electrodo central y sus vecinos, de modo que es posible obtener cuatro valores independientes en cada medida. La constante de celda es cercana a la constante geométrica es decir $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$, por lo que es particularmente apta para soluciones diluídas.

Procedimiento de medida

Las medidas de conductividad con corriente continua utilizando electrodos de platino, en lugar de los tradicionales electrodos reversibles según los iones de la solución a medir, permiten obtener un nivel de precisión comparable al de las medidas con corriente alterna (5).

A temperaturas mayores que 298 K este método puede aplicarse con algunos cuidados experimentales. Como la solución en estudio no puede cambiarse fácilmente es necesario realizar la medida con la misma solución en todo el intervalo de temperatura deseado. Se debe entonces reducir al mínimo el tiempo de polarización de la celda para no producir cambios importantes en la composición de la solución.

Se ha optado por un método de pulsos que permite realizar la medida completa a cada temperatura en un tiempo entre 1 a 5 segundos.

Básicamente el dispositivo experimental consiste de una fuente de corriente estabilizada conectada en serie a los electrodos de polarización de la celda y a una resistencia patrón. Un generador de onda cuadrada de período ajustable envía una señal a un relay rápido que conecta la fuente de corriente al circuito durante el tiempo que dura el pulso. El generador de pulsos es disparado automáticamente a tiempo prefijadas ó manualmente con un pulsador.

Un controlador de instrumentos (modelo FLUKE 1720A) muestrea a una velocidad muy alta las caídas de potencial en los cuatro pares de electrodos de medida y en la resistencia patrón (para conocer la corriente total que circuló por la celda). El controlador está programado para realizar estas lecturas antes de aplicar el pulso, durante la circulación de corriente y una vez finalizada la polarización.

De esta manera se obtienen los potenciales de reposo ($i=0$) para cada par de electrodos antes y después de la polarización, con los cuales se corrigen los potenciales estacionarios medidos durante el pasaje de corriente.

Los potenciales de reposo son una medida de las perturbaciones en la interfaz electrodo-solución. Para electrodos de platino platinado en soluciones alcalinas saturadas con hidrógeno estos potenciales eran del orden de 1 mV, pero pudieron reducirse a menos de 0,1 mV cuando se presuriza la autoclave con 2-5 atmósferas de hidrógeno. También mejora la estabilidad con el tiempo de estos potenciales.

Mediante este procedimiento se han logrado medidas de resistencia en soluciones de NaHO 0,01M estables durante varias horas, a temperaturas entre 300 y 473 K. La siguiente tabla ilustra algunas de las determinaciones:

T (K)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_1/R_2	V_o (mV)
301,3	1172,59 $\pm$ 0,98	1490,8 $\pm$ 1,2	0,7865	1,1
324,0	830,26 $\pm$ 0,52	1057,22 $\pm$ 0,56	0,7853	0,45
394,5	441,62 $\pm$ 0,38	562,50 $\pm$ 0,72	0,7851	0,25
438,2	359,98 $\pm$ 0,46	458,25 $\pm$ 0,65	0,7856	0,14
460,7	343,27 $\pm$ 0,27	437,65 $\pm$ 0,61	0,7843	0,09

Las medidas de resistencia para cada temperatura resultaron intrínsecamente precisas, notándose variaciones menores que el 0,2% para medidas sucesivas. El cociente R_1/R_2 se mantiene invariable en todo el

rango de temperaturas.

La precisión de las medidas se mantiene a temperaturas mayores si se toman precauciones para evitar cambios en la concentración de la solución por transferencia de solvente a la fase vapor y si se mantiene la fluctuación de temperatura en el baño termostático dentro de 0,1K.

- 1.- Corti, H.R., Crovetto, R. y Fernández Prini, R., J.Sol.Chem., 8, 897 (1979).
- 2.- Corti, H.R., Crovetto R. y Fernández Prini, R., J.Sol.Chem., 9, 617 (1980).
- 3.- Read, A.J., J.Phys.E.Sci.Instr., 6, 694 (1973).
- 4.- Quist, A.S. y Marshall, W.L., J.Phys.Chem., 72, 684 (1968).
- 5.- Tamamushi, R. y Takahashi, K., J.Electroanal.Chem.Interf.Electrochem., 50, 277 (1974).

3. DESARROLLO DE UN DILATOMETRO PARA LA DETERMINACION DE DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS A ALTAS PRESIONES Y TEMPERATURAS

H.R.Corti, R.Crovetto, A.Tornato y R.Fernández Prini.

Las determinación de volúmenes parciales molares aparentes de gases y sales en soluciones acuosas a altas presiones y temperaturas es de gran interés dado la información experimental directa que se obtiene acerca de la estructura de estas soluciones. Además, son a veces medidas complementarias ineludibles para determinar otras propiedades que requieran la conversión de concentraciones molales a molares, como ser la conductividad eléctrica.

En este trabajo se describe la construcción y operación de un dilatómetro que permite la determinación de densidades de soluciones acuosas sobre un amplio rango de presiones y temperaturas. Ha sido desarrollado sobre la base de equipos similares ya descriptos^{1,2}.

La autoclave A de acero inoxidable 316 con una capacidad aproximada de 100 cm³ contiene la solución de ensayo y está conectada a la autoclave B a través de un capilar de volumen despreciable ($\leq 0,1$ cm³). El capilar y la parte superior de la autoclave B contienen también solución acuosa. El resto de la autoclave B ($V=85$ cm³) contiene mercurio, que llena también el espacio hasta la válvula manométrica y el capilar de vidrio.

La autoclave A y parte del tubo capilar se sumergen en el baño termostático que puede ser de agua (temperaturas entre 20 y 95 °C) o de sal fundida (temperatura mayores de 120 °C), mientras que la autoclave B se sumerge en un baño de agua termostatzado a la temperatura de referencia, por ej. 25 °C. Cuando la temperatura de la autoclave A se eleva la solución que contiene se expande desplazando un volumen equivalente de mercurio en la celda B que se recoge y se pesa en el colector G.

En la Figura 1 puede verse un esquema del dilatómetro

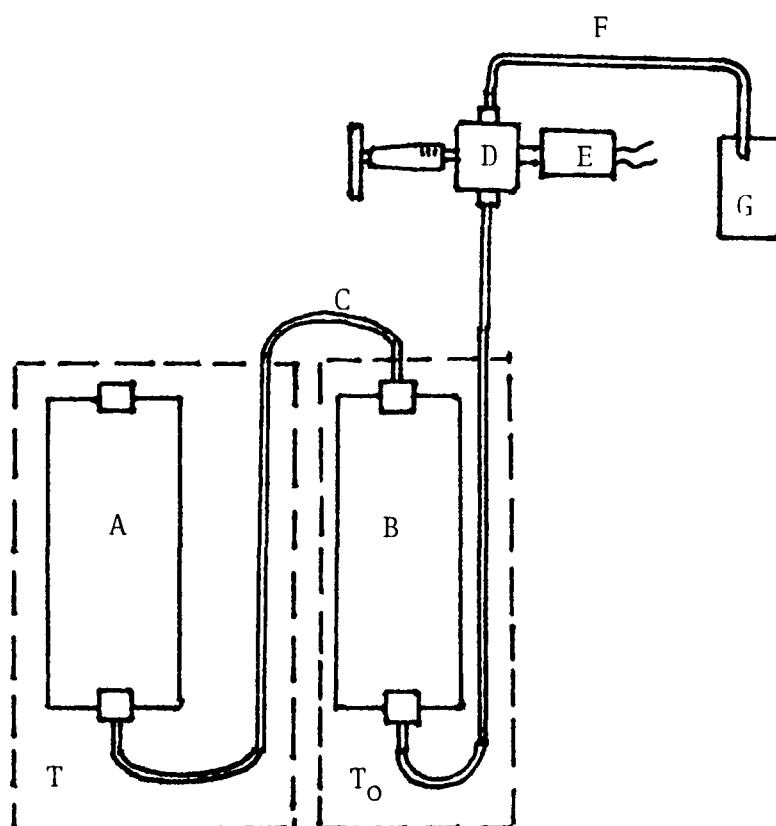


Figura 1.- A: autoclave de alta temperatura; B: autoclave de baja temperatura; C: capilar de acero inoxidable; D: válvula micrométrica de alta presión; E: transductor de presión, F: capilar de vidrio; G:colector de mercurio.

Es necesario realizar correcciones debido a la expansión térmica de la autoclave, cuyo volumen está relacionado al volumen a una temperatura de referencia (T_0) de acuerdo a:

$$V(T) = V(T_0) \exp (\alpha (T-T_0)) \quad (1)$$

y debido a que parte de la solución en A a temperatura T pasa a B a la temperatura T_0 . Luego de realizar estas correcciones se obtiene una expresión que permite calcular la densidad de la solución a temperatura T conociendo su densidad, ρ_0 a la temperatura de referencia (T_0)

$$\rho(T) = \rho_0 e^{-\alpha (T-T_0)} \left(1 - \frac{\Delta V_{Hg}}{V_0}\right) \quad (2)$$

en esta expresión ΔV_{Hg} es el volumen de mercurio desplazado a la temperatura de referencia. El volumen V° se determina con gran precisión por llenado de la autoclave A con mercurio.

El procedimiento de llenado del dilatómetro es el siguiente: se llena completamente la autoclave B con mercurio a través de su parte superior, para lo cual se desconecta el capilar C. Se tapa esta entrada y a través del tubo capilar de vidrio F se hace vacío en el espacio libre del capilar, válvula, transductor y capilar de vidrio. Se cierra la válvula D y se abre la tapa superior de la autoclave B de modo que el mercurio ocupe todo el espacio libre hasta la válvula. Se abre luego la válvula D dejando que el mercurio suba lentamente por el capilar de vidrio y algunas gotas del mismo salgan por el extremo de este. Se cierra entonces la válvula D y se vuelve a conectar el capilar C a la parte superior de la autoclave B.

Se procede ahora a la carga de la solución, para lo cual se hace vacío en el resto del dilatómetro a través de la parte superior de la autoclave A. De esta manera se prueba además la estanqueidad del sistema. La solución desgasada contenida en una ampolla de vidrio se encuentra conectada a través de un tubo en Y a la parte superior de A (fig.1). Una vez que se ha verificado que no existen pérdidas se procede a cargar la solución en el volumen libre del dilatómetro y se cierra rápidamente con un ciego la entrada superior de la autoclave para evitar que se disuelva aire en la solución.

Este procedimiento de carga se lleva a cabo sin termostatización alguna y una vez finalizado se colocan las autoclaves en los respectivos baños a la temperatura de referencia. Se comienza luego a calentar la autoclave B y se recoge el mercurio en un vaso previamente pesado. Una vez alcanzada la temperatura deseada se deja equilibrar el sistema el tiempo necesario hasta que no salga más mercurio por el capilar F.

En la región de baja temperatura (25°C – 95°C) se trabaja con la válvula continuamente abierta.

La determinación del coeficiente de expansión α de la autoclave se hace por calibración con agua pura, cuya densidad en función de la temperatura es bien conocida. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos en tres experiencias hasta 95 °C; puede apreciarse aquí la gran reproducibilidad obtenida en la masa de mercurio (calentamiento entre 45 y 95 °C) que corresponde a un error en volumen menor de 1 μ l.

TABLA 1
Calibración del Dilatómetro hasta 95 °C

$$V_0 (25^\circ \text{C}) = 106,58 \text{ cm}^3$$

	$\alpha / \text{K}^{-1} \cdot 10^5$	$\Delta m(45-95^\circ \text{C})/\text{g}$
experiencia 1	$5,32 \pm 0,14$	37,372
experiencia 2	$5,29 \pm 0,16$	37,383
experiencia 3	$5,25 \pm 0,21$	37,380

El paso siguiente fué la determinación de la densidad de soluciones de NaOH en este rango de temperaturas (40-95 °C). Se toma como valor de referencia ρ_0 (eqn2) la densidad de la solución a 40 °C. La Tabla 2 resume los resultados para una serie de experiencias con dos soluciones de distinta concentración.

Estos resultados muestran que es posible obtener con este método resultados con una reproducibilidad mejor que 0,01%. Las diferencias con los datos de tablas es mayor, pero debe tenerse en cuenta que son valores interpolados de determinaciones realizadas con una precisión menor que la obtenida por este método.

Actualmente se está realizando la calibración del dilatómetro en la zona de alta temperatura (120-300 °C).

En esta región es necesario tener un estricto control sobre la presión del sistema. Mediante la válvula D se mantiene la presión del sistema a una presión superior a la presión de saturación de la solución a la temperatura de trabajo. Es posible realizar mediciones a una presión

TABLA 2
Densidad de Soluciones de NaOH

C = 0,0867 M		T(°C)		
	(a)	<u>60</u>	<u>75</u>	<u>95</u>
Tablas		0,9870	0,9787	0,9656
exp. 1		0,98685	0,97852	0,96562
exp. 2		0,98687	0,97851	0,96562
exp.		0,98692	0,97858	0,96575

C = 0,9214 M				
	(a)			
Tablas		1,0224	1,0141	1,0011
exp. 1		1,02239	1,01373	1,00095
exp. 2		1,02224	1,01367	1,00089
exp. 3		1,02226	1,01369	1,00088

(a) Valores interpolados de Int. Critical Tables (NRC.1926) Vol.III.

fija en todo el rango de temperatura e inclusive puede medirse la compresibilidad de la solución a partir de medidas a distintas presiones.

Es necesario en este rango de temperaturas efectuar correcciones debido a la variación del volumen de la autoclave con la presión. Esta se hace por calibración con agua cuya compresibilidad en función de T y P es conocida.

Las medidas preliminares efectuadas con esta celda hasta 250 °C indican que la reproducibilidad es similar a la obtenida en la zona de bajas temperaturas.

- 1.- Grant-Taylor, J. Sol. Chem. 10, 621 (1981).
- 2.- Rogers, P.S.Z., Bradley, D.J. y Pitzer, K.S., J. Chem. Eng. Data 27, 47 (1982).

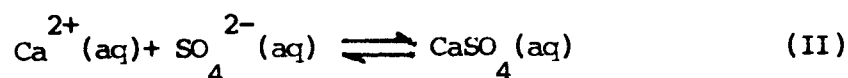
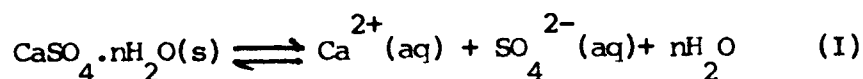
4. TERMODINAMICA DE SOLUCION DE YESO Y ANHIDRITA EN AGUA SOBRE UN AMPLIO INTERVALO DE TEMPERATURA.

H.R.Corti y R.Fernández Prini

El estudio de las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de sulfato de calcio es de gran importancia debido a su influencia en la formación de depósitos sobre superficies expuestas a transferencia de calor. Además, es de interés en procesos geotérmicos e hidrotérmicos.

Las solubilidades de anhidrita (CaSO_4) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se conocen sobre un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, se han encontrado discrepancias importantes cuando se comparan estos datos experimentales con los calculados por medio de propiedades termodinámicas a alta temperatura¹. Así, es incierto el valor de la solubilidad de la anhidrita a alta temperatura, necesario para modelar la química de generadores de vapor y tampoco esta bien establecida la temperatura de transición yeso $\rightleftharpoons$ anhidrita.

El propósito de este trabajo fue reevaluar la información experimental disponible hasta 573 K teniendo en cuenta los procesos que ocurren en la disolución de CaSO_4 en agua:



El segundo equilibrio corresponde a la asociación de iones de carga opuesta para formar un par iónico.

Para calcular la energía libre de Gibbs standard de solución, $\Delta_{\text{sol}}^{\circ} G$, a partir de datos de solubilidad es necesario corregir los valores experimentales por el efecto de asociación iónica. Si K_I y K_A representan las constantes de equilibrio de (I) y (II), respectivamente, la solubilidad s se puede expresar como:

$$s = K_I \cdot K_A + \frac{K_I^{1/2}}{\gamma_{\pm}} \quad (1)$$

La constante de asociación fue calculada con la expresión de Bjerrum para la formación de pares iónicos ²:

$$K_A = 4 \pi N_A \int_a^d r^2 \exp \left\{ (ze)^2 / \epsilon kT \right\} dr \quad (2)$$

donde d, la distancia de máxima aproximación de iones libres, se fija en el valor $(ze)^2 / 2 kT$. La distancia de contacto del par iónico, a, se supuso independiente de la temperatura y su valor se determinó a partir del valor de $K_A = 209 \text{ mol kg}^{-1}$ a 298.15 K. Se obtuvo un valor de 4,45 Å, que comparado con la suma de radios cristalinos (3,72 Å) indica que se trata de pares iónicos separados por solvente.

El coeficiente de actividad en (1) se calculó por medio de la ecuación extendida de Debye-Huckel:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot I^{1/2}}{1 + dBI^{1/2}} \quad (3)$$

donde I es la fuerza iónica de la solución saturada.

Los valores obtenidos de pK_A en todo el rango de temperatura difieren en menos de 0,3 unidades con los reportados por Yeatts y Marshall ⁴, cuyos resultados provienen de medidas de solubilidad de sulfato de calcio en mezclas de Na_2SO_4 - NaNO_3 con fuerza iónica entre 0,25 y 6 molal entre 273 K y 623 K, aunque el procedimiento de extrapolación por ellos empleado es mas incierto que el usado en este trabajo con los sistemas binarios puros.

⁵
Gardner y Glueckauf emplearon un método similar para tratar la solubilidad del CaSO_4 hasta 473 K, pero a pesar de usar una expresión

más complicada para $\gamma_{\pm}$ y suponer la existencia de tripletes y cuádrupletes iónicos en solución no logran un buen acuerdo con datos experimentales a altas temperaturas.

Las figuras 1 y 2 muestran la dependencia con la temperatura de la solubilidad de yeso y anhidrita en agua.

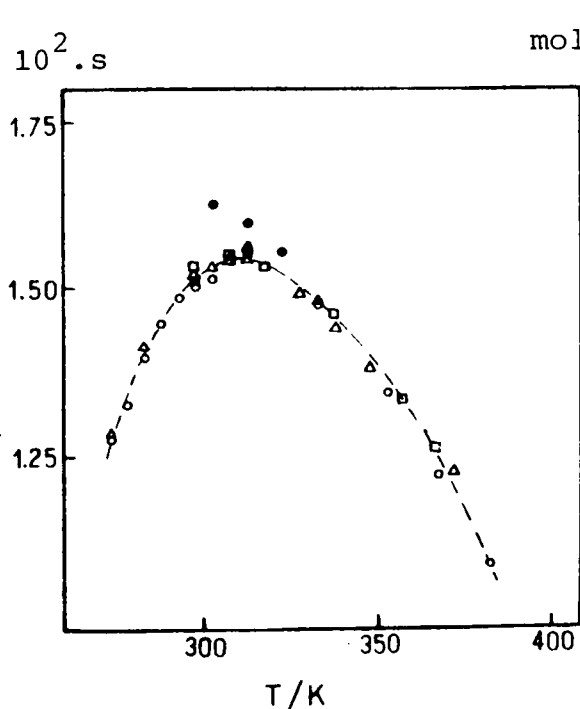


Fig.1: solubilidad de yeso

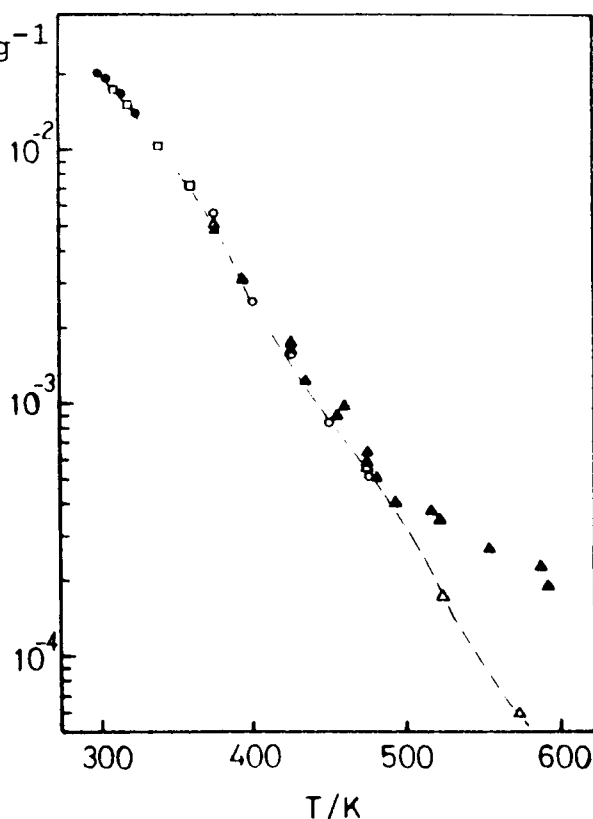
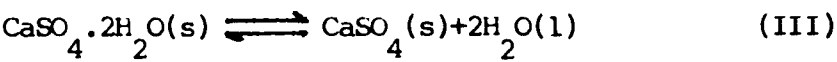


Fig.2: solubilidad de anhidrita

Dejando de lado los datos de Bock el acuerdo es bueno para el yeso entre los diferentes autores. Para anhidrita, el acuerdo es razonable hasta 493 K. Por encima de esa temperatura solo se consideraron los datos de Blount y Dickson por ser los mas confiables.

Para calcular las cantidades termodinámicas standard que describen el proceso (I) sobre el intervalo de temperatura considerado, se ajustaron los datos de $\ln(K_I)$ para yeso y anhidrita con un polinomio en la temperatura reducida, $x = (T/298.15 - 1)$, de acuerdo al procedimiento de Clarke y Glew.

La tabla I muestra los valores encontrados para las propiedades termodinámicas standard de solución a 298.15 K junto con los valores de las propiedades termodinámicas de la transición de fase:



que se comparan con valores de la literatura.

Tabla I: propiedades termodinámicas standard de solución de CaSO_4 (298K)

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4
$\Delta_{\text{sol}}^{\circ} G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	27,795±0,021	24,84±0,05
$\Delta_{\text{sol}}^{\circ} H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0,58 ± 0,29	-15,6 ± 2,4
$\Delta_{\text{sol}}^{\circ} S \text{ (J(Kmol)}^{-1}\text{)}$	84,5 ± 0,8	-135,5 ± 7,9
propiedades termodinámicas de transición de fase (298K)		
	Circ. 500	Este trabajo
$\Delta_{\text{tr}}^{\circ} G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-0,807	-0,958± 0,075
$\Delta_{\text{tr}}^{\circ} H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-16,52	-16,2 ± 2,6
$\Delta_{\text{tr}}^{\circ} S \text{ (J(Kmol)}^{-1}\text{)}$	-52,7	-51,0 ± 8,8

El buen acuerdo observado indica la consistencia termodinámica del método empleado. La temperatura de la transición (III) resulta según estos valores de 315,7 + 0,4 K, un valor cercano al reportado por Marshall y Slusher .

Las Tablas II y III dan las propiedades termodinámicas de disolución de yeso y anhidrita en agua a diferentes temperaturas. Es importante destacar el buen acuerdo con los valores informados para la anhidrita sobre la base de medidas de solubilidad de CaSO_4 a fuerza iónica constante..

Finalmente, es interesante comparar los valores de $\ln(K_I)$ para $\text{CaSO}_4(\text{s})$ con los calculados por distintos métodos predictivos de propiedades termodinámicas a alta temperatura.

Tabla II: propiedades termodinámicas standard de disolución de yeso

T (K)	$\Delta_{\text{sol}}^{\text{G}^{\circ}} \text{ }^{-1}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}^{\text{H}^{\circ}} \text{ }^{-1}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}^{\text{S}^{\circ}} \text{ }^{-1}$ (J(Kmol) ⁻¹)
273,15	23,94±0,04	6,40±1,05	-64,2±3,7
298,15	25,80±0,02	0,59±0,29	-84,5±1,0
323,15	28,17±0,03	-5,98±0,38	-105,6±1,2
348,15	31,08±0,03	-13,30±0,33	-127,5±1,0
373,15	34,55±0,04	-21,4 ±1,2	-149,9±3,2

Tabla III: propiedades termodinámicas standard de disolución de anhidrita.

T (K)	$\Delta_{\text{sol}}^{\text{G}^{\circ}} \text{ }^{-1}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}^{\text{H}^{\circ}} \text{ }^{-1}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}^{\text{S}^{\circ}} \text{ }^{-1}$ (J(Kmol) ⁻¹)
298,15	24,85±0,04	-15,6±2,4	-135,5±7,9
323,15	28,74±0,13	-26,5±1,6	-170,7±6,7
373,15	38,15±0,17	-39,4±0,8	-207,9±4,6
423,15	49,61±0,13	-57,4±1,5	-252,7±5,4
473,15	63,55±0,16	-80,4±1,6	-304,1±5,4
523,15	80,11±0,25	-108,3±3,2	-360,2±3,8
573,15	99,65±0,59	-141,4±9,1	-420 ±15

a) Principio de Correspondencia ⁷.

Se usó la modificación de Lewis ⁸, donde la capacidad calorífica molar standard del ion i en solución se relaciona a su entropía a la temperatura de referencia:

$$C_{p,i}^{\circ} = (k + l.S_i(\theta)).T \quad (4)$$

donde k y l son constantes para una dada clase de iones. El cambio de capacidad calorífica del proceso (I) se puede expresar como:

$$\Delta C_{\text{sol } p, I}^{\circ} = \alpha + \beta.T + \gamma.T^{-2} \quad (5)$$

que lleva a la siguiente expresión para $\ln K_I$:

$$\ln K_I(T) = \frac{\theta}{T} \ln K_I(\theta) + \frac{1}{R} \left\{ \frac{x}{x+1} \Delta_{\text{sol}} S^\circ(\theta) \right\} \\ - \alpha \left\{ \frac{x}{x+1} - \ln(x+1) \right\} - \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{\theta x^2}{x+1} \right\} - \frac{\gamma}{2} \left\{ \frac{x(x+2)}{\theta^2 (x+1)^2} \right\} \quad (6)$$

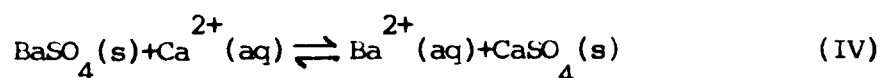
donde $\theta=298,15$ K. La tabla IV compara los valores experimentales con los obtenidos con el principio de correspondencia usando el valor de $\Delta_{\text{sol}} S^\circ$ (298,15K) de: a) Cobble et al.; b) Wagman et al. ; c) este trabajo.

Tabla IV: valores calculados y experimentales de $\text{p}K_I$ para anhidrita.

T(K)	Experimental	Principio de Correspondencia		
		(a)	(b)	(c)
298,15	4,35	4,35	4,35	4,35
323,15	4,65	4,65	4,63	4,61
373,15	5,34	5,39	5,33	5,29
423,15	6,13	6,25	6,16	6,10
473,15	7,02	7,19	7,07	6,99
523,15	8,00	8,18	8,03	7,94
573,15	9,08	9,21	9,03	8,93
623,15	10,24	10,27	10,06	9,95

b) Principio de Carga Constante.

Cuando un equilibrio que involucra especies iónicas se escribe de manera que el proceso no involucra cambios en el número de cargas, la suposición $\Delta C^P = 0$ es aplicable. Cobble y Murray¹ han utilizado este procedimiento para el CaSO_4 combinando la reacción (I) con la de disolución de la barita:



Los valores de K_I que obtienen para CaSO_4 difieren en mas de tres ordenes de magnitud con los valores experimentales. Hemos calculado en este trabajo K_{IV} con el principio de correspondencia y con el principio de carga constante. La tabla V muestra los valores obtenidos y los compara con los valores experimentales de Blount¹⁰, confirmandosé el excelente acuerdo con los métodos predictivos, excepción hecha de la suposición extrema $\Delta C_p = 0$.

Tabla V: valores calculados y experimentales para la reacción (IV).

T(K)	Experim.	Principio corresp.		Principio carga constante		
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
298,15	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61
323,15	5,06	5,01	5,03	5,01	5,03	5,03
373,15	4,25	4,09	4,14	4,09	4,13	4,09
423,15	3,60	3,43	3,50	3,41	3,47	3,38
473,15	3,20	2,95	3,02	2,89	2,97	2,82
523,15	2,50	2,59	2,67	2,50	2,58	2,36
573,15	2,36	2,32	2,40	2,19	2,28	1,99

- 1.- Murray, R.C. y Cobble, J.W., 41st Int. Water Conf. Pittsburgh, (1980)
- 2.- Bjerrum, N., Danske Vidensk, K., Selsk. Mat. fys 7 N 9 (1926).
- 3.- Pethybridge A.D y Taba S.S; J.Chem.Soc.Faraday Trans.I 78,1331 (1982)
- 4.- Yeatts L.B. y Marshall W.L.; J.Phys.Chem.73,81 (1969)
- 5.- Gardner A.W. y Glueckauf E.; Proc.Roy.Soc. A313,131 (1969)
- 6.- Clarke E.C.W. y Glew D.N.; Trans.Faraday Soc.62,539 (1966)
- 7.- Criss C.M. y Cobble J.W.; J.Am.Chem.Soc. 86,5385 (1964)
- 8.- Lewis D.; Arkiv Kemi 32, 384 (1971)
- 9.- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Hallow I, Bailey S.M. y Schumm R.H.; NBS Tech.Notes 270-3(1968) y 270-6(1975).
- 10.- Blount C.W. y Dickson F.W.; Geochem.Cosmochim.Acta 33, 227 (1969).

5. ENERGIA DE INTERACCION INTERMOLECULAR DE AGUA CON GASES NOPOLARES.

R. Fernández Prini, R. Crovetto y J.L. Alvarez

Introducción

Es muy común la descripción de la termodinámica de mezclas gaseosas de baja densidad, mediante una ecuación de estado basada en segundo coeficiente de virial para la mezcla, B_M , que para sistemas binarios está dado por el promedio pesado de las interacciones de a pares entre especies iguales B_{ii} , y el coeficiente B_{12} que describe las interacciones cruzadas entre partículas distintas. B_M está dado por:

$$B_M = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (1)$$

donde y_1 e y_2 son las fracciones molares de H_2O y gas no polar respectivamente.

La energía de unión hidrógeno que depende marcadamente de la orientación y está presente en la interacción H_2O-H_2O , no contribuye al potencial intermolecular H_2O -gas no polar, cuando las moléculas de gas no poseen posibilidad de formar unión hidrógeno. Como consecuencia, en estos sistemas no es posible calcular B_{12} a partir de los segundos coeficientes de virial de los componentes puros.

Las reglas de combinación usuales para los parámetros que caracterizan la energía de interacción de moléculas distintas son:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} \quad (2a) \text{ para las energías}$$

$$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2 \quad (2b) \text{ para los parámetros de tamaño de colisión}$$

El valor de ϵ_2 puede ser obtenido de datos del gas puro, pero esto no es válido para ϵ_1 ya que las uniones hidrógeno deben ser excluidas de la energía intermolecular $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

En este trabajo se utilizan los segundos coeficientes de virial cruzado para H_2O -gas no polar que no forma unión hidrógeno, para calcular ϵ_{12} , suponiendo un potencial intermolecular de tipo Lennard-Jones, modificado por la interacción entre el dipolo del agua y el dipolo inducido sobre las moléculas de gas. De los valores de ϵ_{12} para cada sistema H_2O -gas y las ecuaciones (2), se determinó el mayor valor de ϵ_1 . Se consideraron los sistemas formados por los siguientes gases no polares: CH_4 , C_2H_6 , Ar y N_2 . No se incluyeron los datos existentes para H_2 , C_2H_2 y CO_2 debido a que presentan, efectos cuanticos, gran asimetría molecular y formación de unión hidrógeno respectivamente, en su interacción con agua.

Cálculo de ϵ_1 a partir de B_{12} .

Las interacciones entre moléculas de gas no polar y H_2O pueden ser descriptas por un potencial de Lennard-Jones, más un término que considere la energía de interacción del dipolo permanente del H_2O con el dipolo inducido sobre la molécula no polar:

$$u_{12}(r, \theta) = 4\epsilon_{12} \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 - \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{2r^6} (3\cos^2 \theta + 1) \quad (3)$$

donde θ es el ángulo formado por el dipolo y la distancia interpartícula, $\mu_1 = 1,84$ Debye es el momento dipolar del agua y α_2 es la polarizabilidad del gas no polar. La interacción dipolo permanente-dipolo inducido, puede ser promediada sobre todas las orientaciones, que para mezclas de baja densidad da la mayor contribución de este término a u_{12} . El potencial intermolecular, u_{12} , puede ser escrito como un término dependiente solo de la distancia interpartícula, y una perturbación que da la contribución dependiente de la orientación.

$$u_{12}(r, \theta) = \langle u_{12}(r, \theta) \rangle_\theta + u'_{12}(r, \theta) \quad (4)$$

El potencial de referencia $u_{12}^{\text{ref}}(r) = \langle u_{12}(r, \theta) \rangle_{\theta}$, es del tipo Lennard-Jones con energía intermolecular ϵ'_{12} y diámetro σ'_{12} , que están relacionadas con los parámetros moleculares [1] por :

$$\begin{aligned}\epsilon'_{12} &= \xi^2 \epsilon_{12} \\ \sigma'_{12} &= \sigma_{12} / \xi^{1/6} \\ \xi &= (1 + \mu_1^2 \alpha_2 / 4 \epsilon_{12} \sigma_{12}^6)\end{aligned}\tag{5}$$

La expresión de $u'_{12}(r, \theta)$ se obtiene de las ecuaciones (3) y (4)

$$u'_{12} = (\mu_1^2 \alpha_2 / 2 r^6) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Por teoría de perturbaciones, la energía libre Helmholtz de la mezcla, hasta el término lineal en ρ , está dada por

$$A = A^{\text{ref}} - \frac{1}{2} \rho \Pi \beta \iint r^2 g_{12}^{\text{ref}}(r) \{u'_{12}(r, \theta)\}^2 dr \sin \theta d\theta\tag{6}$$

donde A^{ref} es la energía libre de Helmholtz molar de un sistema de moléculas H₂O-gas no polar, que interactúan con el potencial u_{12}^{ref} . Para el cálculo de la contribución de u'_{12} al segundo coeficiente de virial, la función de distribución g_{12}^{ref} , puede ser igualada a su valor límite de baja densidad

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g_{12}^{\text{ref}}(r) = \exp(-\beta u_{12}^{\text{ref}})$$

La relación entre la energía libre de Helmholtz y el segundo coeficiente de virial, está dada por

$$B'_M = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial \beta (A - A^{\text{ref}})}{\partial \rho} \right\}_{T, n_i}$$

donde B'_M es la contribución al segundo coeficiente de virial, de la perturbación u'_{12} ($B'_M = 2 y_1 y_2 B'_{12}$). De las ecuaciones (6)(7) y (8) se puede deducir:

$$B'_{12} = - \frac{\pi}{60} (\beta \mu_1^2 \alpha_2)^2 \frac{H_{12}(\eta)}{(\sigma'_{12})^9 \eta^4}$$

$$\eta = 2(\beta \epsilon'_{12})^{1/2}$$

$$H_{12}(\eta) = 12(\sigma'_{12})^9 \eta^4 \int_0^\infty r^{-10} \exp(-\beta u_{12}^{ref}(r)) dr$$

Es de destacar que B'_{12} contribuye con algunas décimas de $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ a B_{12} . En la Tabla 1 pueden observarse los valores de los parámetros moleculares utilizados para el cálculo de ϵ_1 . El valor de ϵ_1 se calculó minimizando la desviación standard del conjunto de datos, para un diámetro molecular de H_2O $\sigma_1 = 2,70 \text{ \AA}$, resultando $\epsilon_1 = (220 \pm 10) \text{ K}$.

TABLA 1

PARAMETROS MOLECULARES DE LOS GASES NO POLARES

GAS	$\sigma_2/\text{\AA}$	ϵ_2/K	$10^{24} \alpha_2/\text{cm}^3$
	1	1	1
N ₂	3,70	95,05	1,76
Ar	3,42 2	121,8 2	1,63
CH ₄	3,74 3	151,7 3	2,60
C ₂ H ₆	4,38	236,0	4,47

Discusión

En la Figura 1, pueden observarse los valores experimentales de segundo coeficiente de virial reducido $B_{12} = B_{12}^* / (\sigma'_{12})^3$, en función de la temperatura reducida $T^* = T/\epsilon'_{12}$. La curva llena representa los

segundos coeficientes de virial reducidos obtenidos a partir de la ecuación (3), con $\sigma_1 = 2,70 \text{ \AA}$ y $\epsilon_1 = 220 \text{ K}$, y las líneas cortadas indican el intervalo de error experimental, estimado en $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. La buena coincidencia de los datos experimentales y los calculados, indica que un principio de correspondencia puede aún aplicarse a este tipo de mezclas, con parámetros moleculares reducidos σ'_{12} y ϵ'_{12} .

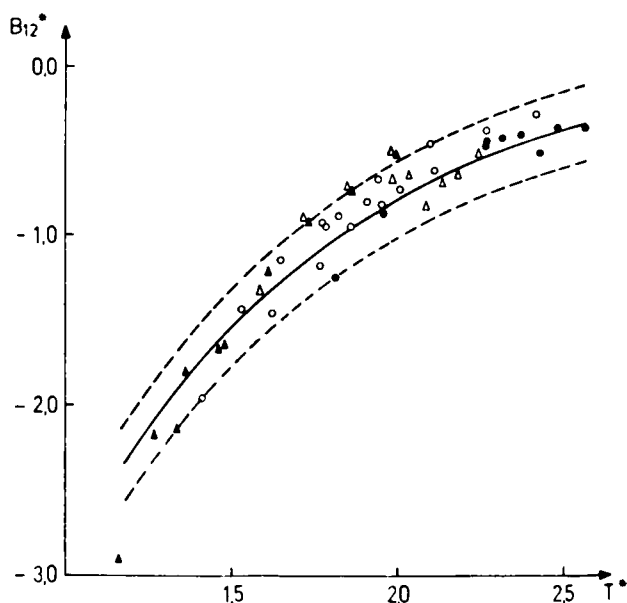


Figura 1.- B^*_{12} vs. T^* . Curva llena calculada con $\epsilon_1 = 220 \text{ K}$ y $\sigma_1 = 2,7 \text{ \AA}$. Línea cortada, incerteza calculada en B^*_{12} debido al error experimental estimado en $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

●: $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$, ○: $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, △: $\text{Ar-H}_2\text{O}$; ▲: $\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$

El valor de $\epsilon_1 = (220 \pm 10) \text{ K}$ implica una gran mejora respecto de estimaciones anteriores [4,5], ya que en su cálculo se incluyó la forma correcta de la contribución dipolo permanente-dipolo inducido.

Resulta interesante la comparación con el valor de ϵ_1 que resulta del estudio de solubilidad de gases inertes y metano en agua, por la teoría de Percus-Yevick, de la que surge $\epsilon_1 = 217 \text{ K}$ [6,7]. Puede incluirse, entonces, que las interacciones de H_2O con gases no polares pueden ser

descriptas con el mismo conjunto de parámetros moleculares en mezclas fluídas ya sean de alta densidad (soluciones líquidas) o de baja densidad (mezclas gaseosas).

- 1.- Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F. y Bird, R.B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley (1966).
- 2.- Reed, T.H. y Gubbins, K.E., Applied Statistical Mechanics, Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokio, p 117 (1973)
- 3.- Henderson, D. y Leonard, P.J., Physical Chemistry : an Advanced Treatise Vol.VIII B, Editor Henderson, D., Academic Press p.420 (1971).
- 4.- Richards, P. y Wormald, C.J., Z. Phys. Chem. Neuse Folge 128 (1981) 35; Richards, P., Wormald, C.J. y Yerlett, T.K., J. Chem. Thermody.13 (1981) 623; Smith, G., Sellars, A., Yerlett, T.K. y Wormald, C.J., J. Chem. Thermodyn. 15, 29 (1983).
- 5.- Rigby, M., O'Connell, J.P. y L.M. Prauznitz.; Ind.Eng. Chem. Fundament. 8, 460 (1969).
- 6.- Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Japas, M.L. ,J. Phys. Chem. 86, 4094 (1982).
- 7.- Fernández Prini, R., Crovetto, R. y Laría, D., (a ser publicado.)

R. Fernández Prini, R. Crovetto y J.L. Alvarez.

Introducción

Este trabajo se encuadra dentro del proyecto ya enunciado, de determinación de la termodinámica de disolución de gases simples en H_2O y D_2O , dentro de todo el ámbito de coexistencia líquido-vapor. Los resultados de estos estudios son tanto de interés fisicoquímico, como para el diseño y operación de plantas de potencia que utilizan el ciclo agua-vapor y para circuitos primario de centrales nucleares con agua liviana o agua pesada como refrigerante.

En trabajos anteriores se había estudiado la solubilidad de gases nobles y metano en agua liviana y pesada [1] y la de etano en H_2O [2]. En esta parte, se determina experimentalmente la solubilidad de N_2 e H_2 en H_2O en un amplio intervalo de temperaturas, y se hace una primera aproximación al estudio entre 570 y 630 K.

Experimental y tratamiento de resultados

El sistema experimental utilizado, es de tipo estático, con toma de muestra de la fase líquida y posterior análisis de la misma [3]. Las ecuaciones termodinámicas básicas que describen el equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios son:

$$1-y = (1-x) P_1^{\circ} \theta_1^{\circ} \exp [V_1^{\circ}(P-P_1^{\circ})/RT]/P \theta_1 \quad (1)$$

$$k_H^{\circ} = y P \theta_2 \exp [-V_2^{\circ}(P-P_1^{\circ})/RT]/x \quad (2)$$

en donde P es la presión total, P_1° la presión de vapor del solvente, x e y son las fracciones molares del gas en el líquido y en la fase gaseosa respectivamente, θ_1 es el coeficiente de fugacidad y V_1 el volumen parcial

molar del componente i. En la resolución de las ecuaciones (1) y (2), se supone que la fase líquida es lo suficientemente diluída, como para que los coeficientes de actividad sean unitarios ($X \leq 0,01$ hasta 630K) y que los volúmenes parciales molares no cambian cuando la presión varía de P_1^0 a P.

De acuerdo con las ecuaciones (1) y (2), es necesario el conocimiento de los coeficientes de fugacidad de los dos componentes en la fase gaseosa y por lo tanto se debe emplear una ecuación de estado para la mezcla.

Es posible utilizar una ecuación hasta segundo coeficiente de virial, hasta 500 K, manteniendo una incerteza menor que 2%, como es nuestro objetivo. Sin embargo, para poder cubrir un mayor intervalo de temperatura, se hace necesario el uso de otra ecuación de estado. Con este fin se ha empleado la ecuación de Peng y Robinson [4]:

$$P = RT/(V-b) - a(T)/[V(V+b) + b(V-b)] \quad (3)$$

donde $a(T)$ y b son parámetros de la mezcla, dados por:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \delta_{ij}) (a_i a_j)$$

$$b = \sum_i y_i b_i$$

a_i y b_i son parámetros de la ecuación de estado de los componentes puros, y dependen de las constantes críticas, el factor acéntrico y la temperatura reducida. El único parámetro que caracteriza la mezcla es δ_{ij} , y ha sido calculado a partir de segundo coeficiente de virial cruzado [5,6].

Otra variable que es necesario conocer, es el volumen parcial molar del soluto, que ha sido estimado con una ecuación teórica para una mezcla de esferas rígidas, obtenida por Lee [14].

Resultados

Los valores de k_H han sido calculados con el procedimiento descrito anteriormente, y con $\ln(k_H)$ se ajustaron los coeficientes de un polinomio en inversas de la temperatura de la forma.

$$\ln(k_H/\text{GPa}) = A_0 + 10^3 A_1/T + 10^6 A_2/T^2 + 10^9 A_3/T^3 \quad (4)$$

los valores de los coeficientes A_i , hallados para los sistemas H_2-H_2O y N_2-H_2O , son:

Sistema	A_0	A_1	A_2	A_3	k
H_2-H_2O	-11,018	13,081	-3,580	0,309	0,017
N_2-H_2O	-14,538	14,205	-3,640	0,265	0,014

Para el cálculo de estos coeficientes, se agregaron a nuestros datos, tres valores de k_H a 278, 298 y 308 K obtenidos de la referencia (7). Estos valores son mas precisos que los nuestros, debido a que son obtenidos con métodos aplicables a bajas presiones.

Nuestros datos fueron comparados con los existentes en la literatura para los sistemas H_2-H_2O y N_2-H_2O . Estos fueron tratados como se describió anteriormente [8], usando la ecuación de estado de Peng y Robinson. Se pudo comprobar la buena concordancia con los datos de literatura de baja temperatura [7], como así también con los estudios de Wiebe [9] y de O'Sullivan y Smith [10], que han resultado en evaluaciones anteriores como datos muy precisos [8]. El cálculo de $\ln(k_H)$ con una ecuación de estado hasta segundo coeficiente de virial, predice solubilidades mayores que las que resultan con la ecuación de Peng y Robinson, a temperaturas mayores que 500 K, y la diferencia entre ambas es mayor que el error experimental. Consecuentemente, resulta importante el uso de la ecuación de estado de Peng y Robinson para los datos de alta temperatura, y permite una descripción consistente y completa del equilibrio líquido-vapor.

Uso de la teoría de perturbaciones

El potencial químico standard de disolución, puede ser escrito, en términos de la ecuación de estado de Percus-Yevick para esferas rígidas como:

$$\Delta\mu_2^{\circ} = \Delta\mu^{id} + kT \left[-\ln(1-y) + 3y(R+R^2)/(1-y) + 9/2 (yR/(1-y))^2 \right] + y P^{HS} R^3 / \rho_1 + \Delta\mu'_2 \quad (5)$$

donde ρ_1 es la densidad numérica del solvente, $y = \pi \rho_1 d_1^3 / 6$ es la fracción de empaquetamiento, $R = (d_2/d_1)$ es la relación de diámetros equivalentes del soluto y el solvente y P^{HS} es la presión del fluido de esferas rígidas de referencia que tiene la fracción de empaquetamiento del solvente. El término $\Delta\mu'_2$ es la contribución del potencial de perturbación, que fue tomada como la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones, $\mu'_{12}(r)$, y está dada por:

$$\Delta\mu'_2 = 4\pi\rho_1 \int r^2 \mu'_{12}(r) g_{12}^{\circ}(r) dr \quad (6)$$

en donde $g_{12}^{\circ}(r)$ es la función de distribución radial correspondiente a un solvente de esferas rígidas, que rodea a una esfera rígida de soluto. Para el cálculo de $\Delta\mu'_2$ se utilizó la expresión que Lebowitz (11) ha deducido para la transformada de Laplace de $r g_{12}^{\circ}(r)$.

La aplicación rigurosa de esta teoría, requiere el cálculo de los diámetros equivalentes de esfera rígida (d_i) en términos de los potenciales intermoleculares, estos diámetros son dependientes de la temperatura. Cuando el solvente posee interacciones anisótropas fuertes, como es el caso del H_2O , la aplicación del procedimiento riguroso puede encontrarse impedido por la falta de conocimiento preciso del potencial intermolecular del solvente puro. Como consecuencia, se ha adoptado una aproximación semiempírica para el cálculo de d_i y las energías ϵ_i correspondientes al mínimo en el potencial de Lennard-Jones.

Para ello se fija un valor de d_1 obtenido, ya sea de otros estu-

dios o el que resulta de la ecuación de Percus-Yevick de los datos de compresibilidad a baja temperatura. Para agua hemos tomado el valor de 2,70 A. Los valores de d_2 y ϵ_2 , se han obtenido de literatura [13]:

Soluto	d_2/A	$(\epsilon_2/k) K$
H_2	2,87(2,75)	29,2
N_2	3,698(3,40)	95,05

El valor de ϵ_{12} se obtiene del promedio geométrico de ϵ_1 y ϵ_2 .

Para ello es necesario conocer la energía de interacción entre dos moléculas de agua, sin la contribución de unión de hidrógeno. Esto fue calculado de datos experimentales de segundo coeficiente de virial cruzado, resultando $\epsilon_1 = 220 \pm 10K$. Con este conjunto de parámetros moleculares es posible ajustar d_2 , de manera de obtener el valor experimental de k_H a 298 K, con la ecuación (5) y (6). Estos valores figuran entre paréntesis en la tabla anterior. Repitiendo este procedimiento en todo el ámbito experimental de temperaturas, es posible obtener la dependencia de d_2 con T. La dependencia obtenida, es la típica que se obtiene en aquellos sistemas en los que se ha aplicado teoría de perturbaciones. Sin embargo, para los sistemas H_2-H_2O y N_2-H_2O , d_2 tiende a aumentar abruptamente por encima de 600 K. El origen de este comportamiento no resulta aún claro. Puede deberse tanto a problemas experimentales a estas temperaturas, a la cercanía del punto crítico o a la no esfericidad de las moléculas de soluto.

Este procedimiento teórico de cálculo, permite reproducir los cambios en el potencial químico del soluto, cuando se lo transfiere de H_2O a D_2O . Esta es una característica importante que muestra que, a pesar de las correlaciones orientacionales entre moléculas de agua, una teoría de perturbaciones que usa un fluido de referencia de esferas rígidas puede aplicarse para la predicción de las funciones termodinámicas de disolución, si se la usa en forma semiempírica. Por ejemplo, si la densidad del fluido de referencia de esferas rígidas es, a toda temperatura, igual a la densidad real del solvente.

- 1.- Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Japas, M.L., J. Chem. Phys., 76, 1077 (1982).
- 2.- Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Japas, M.L., Ber. Bunsenges. Physik Chem, 84 484 (1984).
- 3.- Alvarez, J.L., Crovetto, R. y Fernández Prini, R., Memorias 1981/1982.
- 4.- Peng, D.Y. y Robinson, D.B., "Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications". Ed. S.A. Newman, ACC Symposium Series, (1980).
- 5.- Richards, P., Wornald, C.J. y Yerlett, T.K., J. Chem. Therm. 13, 623 (1981); Smith, G., Sellars, A., Yerlett, T.K. y Wornald., C.J., J. Chem. Therm, 15, 29 (1983).
- 6.- Alvarez, J.L., Crovetto, R. y Fernández Prini, R., Z. Physik Chem. (N.F.) , 136, 135 (1983).
- 7.- Wilhelm, E., Battino, R. y Wilcock, R.J., Chem. Rev., 77 219 (1977).
- 8.- Fernández Prini, R. y Crovetto, R., AIChE, en prensa.
- 9.- Wiebe, R., Gady, V.L. y Heins, C., J. Amer. Chem. Soc., 55 947 (1933). Wiebe, R y Gady, V.L., J. Amer. Chem. Soc. 56, 76 (1934).
- 10.-O'Sullivan, G. y Smith, N.O., J. Phys. Chem. 74, 1460 (1970).
- 11.-Lebowitz, J.L., Phys. Rev.; 133, A 895 (1964).
- 12.-Reed, T.M. y Gubbins, K.E., Applied Statistical Mechanics .; Mc Graw-Hill, Kogakusha, Tokyo (1973).
- 13.-Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F.y Bird, R.D., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley New York (1966)
- 14.-Lee, E., J.Phys. Chem. 87, 112 (1983).

R. Crovetto, N. Gentili y R. Fernández Prini

Introducción

La Termodinámica de disolución de gases no polares en agua ha sido utilizada históricamente para caracterizar a las soluciones acuosas en contraste con soluciones en otros solventes [1]. Las diferencias entre las propiedades de los solutos en agua y en otros líquidos, se han atribuido a la presencia de una fuerte correlación orientacional entre las moléculas de agua vecinas, debida a la formación de uniones hidrógeno intermoleculares.

El etilenglicol por su estructura molecular, tiene la posibilidad de formar agregados intermoleculares tridimensionales por unión hidrógeno entre sus moléculas como ocurre en el agua. En este sentido, entonces, el etilenglicol es un líquido interesante para estudiar la termodinámica de disolución de gases no polares y evaluar el efecto que la estructura del solvente ejerce sobre las propiedades de las soluciones. La hipótesis que vincula la semejanza en interacciones intermoleculares por unión hidrógeno en ambos líquidos con un comportamiento similar de las soluciones en ambos medios, está avalada por la evidencia experimental que en etilenglicol existen iones desestructuradores (Structure breakers) [2] y que en ese solvente los detergentes forman micelas [3]; ambos hechos son considerados como típicos de soluciones acuosas.

Por estos motivos se comenzó un estudio de disolución de gases no polares en etilenglicol. Este trabajo describe los resultados obtenidos hasta ahora para He y Ar como solutos. Es importante destacar que para poder determinar las propiedades termodinámicas de disolución con razonable certidumbre, es necesario medir con buena precisión la solubilidad de los gases a distintas temperaturas. Se han descripto pocos métodos capaces de asegurar la precisión necesaria para garantizar que se

pueda obtener una buena descripción termodinámica del proceso de disolución de gases. En este estudio se usó una adaptación del método de Benson [4] lo que permitió trabajar en un rango más amplio de temperatura, pero a su vez era algo más sencillo que el original porque se puso como meta alcanzar una precisión de 0,1 % en la solubilidad contra el 0,02 % que se obtiene con el diseño de Benson. Esta incertidumbre experimental implicará imprecisiones de 0,2 y 2 % en ΔS_2° y ΔC_{p2}° respectivamente.

Método experimental

El método experimental utilizado fue previamente descripto [5].

Fue importante establecer el tiempo necesario de equilibración para que la solubilidad fuera determinada con una exactitud de 0,1 %. La Figura 1 es un gráfico de la presión de gas en función del tiempo de equilibración para tres temperaturas; como lo ilustra la figura, a baja temperatura (inferior a 310 K), la cinética de disolución es de primer orden gobernada por la difusión de gas en el líquido viscoso. A mayores temperaturas la cinética de disolución está dominada por la convección mecánica de fluido provocada por la bomba, proceso que, para una velocidad angular de agitación constante, es independiente de la temperatura tal como lo ilustra la Figura 1. En base a estas observaciones, se estableció como criterio para dar por finalizada la etapa de equilibración, que transcurriera un intervalo de tiempo de 40 % más que el necesario para observar constancia en la presión medida de gas en equilibrio. Así resultaron necesarias unas 150 horas a 298 K y unas 24 horas a 353 K.

Para calcular la fracción molar de gas, era necesario conocer el número de moles de etilenglicol en el tomamuestras a la temperatura de equilibración. Para ello se hicieron medidas picnométricas de la densidad del solvente en todo el rango de temperatura (277 a 398 K), las que pueden expresarse con una precisión de 0,008 % mediante el polinomio,

$$\begin{aligned} \rho / (\text{g cm}^{-3}) = & 1,12716 - 6,995 \cdot 10^{-4} (t / ^\circ\text{C}) + 1,38 \cdot 10^{-7} (t / ^\circ\text{C})^2 \\ & - 3,44 \cdot 10^{-9} (t / ^\circ\text{C})^3 \end{aligned} \quad (1)$$

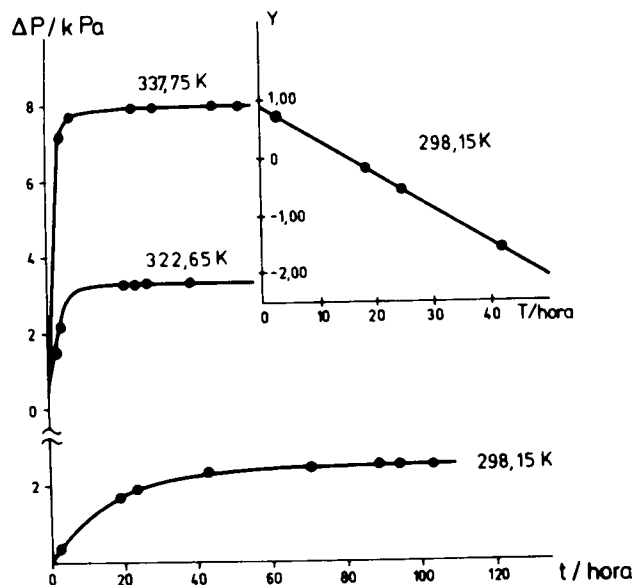


Figura 1.- Velocidad de equilibración. Soluciones de Ar en etilenglicol.

$$P = P - P_0; Y = \ln(P - P_{eq})$$

Resultados y discusión

Para el cálculo de la constante de Henry (k_H) es necesario conocer la fugacidad del gas en equilibrio con la solución (f_2) y la fracción molar x_2 del gas disuelto; dado que,

$$k_H = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (f_2 / x_2) \quad (2)$$

La fugacidad puede expresarse como producto entre la presión parcial y el coeficiente de fugacidad (ϕ_2),

$$f_2 = p_2 \phi_2 \quad (3)$$

En el caso particular de un solvente como etilenglicol que tiene una presión de vapor relativamente baja en el ámbito de temperatura de trabajo (menor del 1 % de la presión total a la mayor temperatura), puede calcularse la presión parcial del gas en equilibrio mediante,

$$p_2 = P_{\text{tot}} - p_1 \quad (4)$$

introduciendo un error menor del 0,1 % [6]. Para calcular ϕ_2 se usó una ecuación de estado con segundo coeficiente de virial. Los valores de estos coeficientes se obtuvieron de Hirschfelder et al [7].

La presión de vapor del etilenglicol en función de la temperatura, se calculó con la expresión siguiente[8],

$$\log(p_1/\text{Pa}) = 49,6943 - 12,485\log(T/\text{K}) - 5325,28(\text{K}/T) \quad (5)$$

El número de moles del gas disuelto en la muestra líquida se determinaba en la etapa del análisis.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para He y Ar. En las columnas encabezadas k_H° se dan los valores promedio de las N constantes de Henry individuales correspondientes a cada temperatura y entre paréntesis se da la desviación de los valores individuales respecto al promedio. En base a los resultados obtenidos se ve que la reproducibilidad es aproximadamente 0,2 % excepto para He a baja temperatura debido a que su solubilidad es muy pequeña. Por lo tanto, el método desarrollado resultó satisfactorio para alcanzar el objetivo propuesto de establecer la termodinámica de disolución de gases no polares en etilenglicol.

En la Figura 2 se representan las curvas que dan la solubilidad a las distintas temperaturas. Para Ar se observa que la curva pasa por un máximo muy poco pronunciado, lo que implica un mínimo en la solubilidad. Este hecho que se observa en soluciones acuosas de gases simples, cuyas solubilidades pasan por un mínimo cerca de temperatura ambiente, no es solo característico de soluciones acuosas encontrándose en otros solventes [9].

TABLA 1

Constantes de Henry para He y Ar en Etilenglicol

	T/K	N	k_H°/GPa
He	298,2	2	6,807(0,03)
	323,2	2	5,388(0,02)
	353,2	2	3,866(0,003)
Ar	298,2	2	1,1341(0,0003)
	322,7	2	1,1328(0,0013)
	337,9	1	1,1081

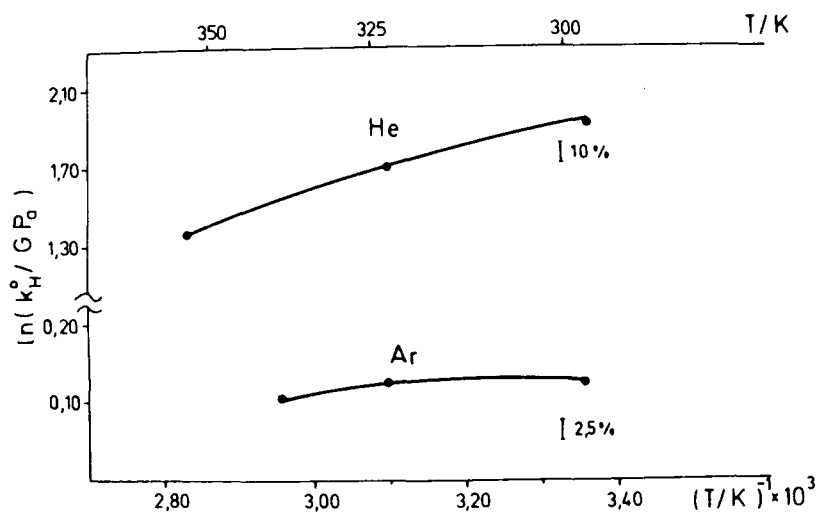


Figura 2.- Variación de $\ln k_H^\circ$ en función de la temperatura para He y Ar disueltos en etilenglicol

En base a los datos de solubilidad disponibles hasta el presente se pueden calcular valores medios de las propiedades termodinámicas de disolución. En particular interesa ΔS_2° , porque esta cantidad es en agua muy grande (negativa) comparada con la correspondiente a otros líquidos. La Tabla II reúne los valores de ΔS_2° para He y Ar en etilenglicol, agua [10] y benceno [11] a 298 K. Para los solventes no acuosos se ve que ΔS_2° tiene una magnitud (negativa) mucho menor que para agua. Puede verse en la Tabla II que los valores determinados para los gases en etilenglicol, resultan de magnitud intermedia. Este hecho corrobora la hipótesis formulada en la introducción en el sentido que la termodinámica de disolución de gases no polares en etilenglicol resulta afectada por las uniones hidrógeno intermoleculares presentes en este líquido. El valor de ΔS_2° para Ar en etilenglicol a 298 K tiene la misma magnitud que el de disolución de este gas en agua a 390 K.

TABLA II

Valores de ΔS_2° (298 K) para He y Ar en distintos Solventes

Sistema	$\Delta S_2^\circ / (\text{J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
Ar-H ₂ O	- 124,3
Ar-EG	- 81
Ar-B	- 54,3
He-H ₂ O	- 96,8
He-EG	- 64
He-B	- 45,1

EG: Etilenglicol

B: Benceno

Con el objeto de poder definir mejor las propiedades termodinámicas de disolución de gases en etilenglicol, para así compararlas en detalle con las correspondientes a soluciones acuosas y con las calculadas por métodos mecánico estadísticos, se realizarán nuevas determinacio-

nes de solubilidad de gases en un rango más amplio de temperatura y se estudiarán otros solutos no polares simples.

- 1.- Eley, D.D., Trans. Faraday. Soc., 35, 1281, 1421, (1939);
Franck, H.S., y Evans, M.W., J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
- 2.- Fernández Prini, R. y Urrutia, G.A., Trans. Faraday Soc., 72, 637 (1976)
- 3.- Ray, A., Nature, 231, 313 (1971).
- 4.- Benson, B.B., Krause, D. y Peterson, M.A., J. Solut. Chem., 8, 655 (1979).
- 5.- Gentili, N., Crovetto, R. y Fernández Prini, R., Memorias 1981-1982.
- 6.- Alvarez, J., Crovetto, R. y Fernández Prini, R., X Intern. Conf. Properties Steam, Moscow (1984).
- 7.- Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. y Bird, R.D., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, (1966).
- 8.- McKinley-McKee, J.S. y Moelwyn Hughes, E.A., J. Chem. Soc. 838 (1952).
- 9.- Cukor, P.M. y Prausnitz, J.M., J. Phys. Chem., 76, 598 (1972).
- 10.- Wilhelm, E., Battino, R. y Wilcock, R.J., Chem. Rev., 77, 219 (1977).
- 11.- Wilhelm, E. y Battino, R., Chem. Rev. 73, 1 (1973).

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 el moderador de los CANDU además de ácido bórico se utiliza nitrato de gadolinio en una concentración de 10^{-6} M en la sustitución de xenón y de 10^{-4} M en una parada por inyección.

El alto flujo neutrónico del moderador durante la operación del reactor produce la radiólisis del agua pesada y del $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ disuelto, obteniéndose como productos principales D_2 , D_2O y NO_2^- .

En algunos moderadores tipo CANDU se ha observado la producción imprevisible de D_2 por encima del límite de seguridad establecido de 8 % D_2 en exceso de O_2 . El Departamento Química de Reactores ha encarado el estudio de este tipo de anomalía, la cual podría ser producida por radiólisis de la solución $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ o bien por otras causas que están siendo analizadas.

En este trabajo se determinó la influencia del Gd^{3+} tanto en esta producción imprevista de D_2 como en la radiólisis de sus soluciones acuosas, para lo cual se obtuvieron los rendimientos radiolíticos de H_2 , H_2O y NO_2^- en el rango 10^{-5} a 0,3 M en NO_3^- a pH 6, en aire y vacío y se comparó su comportamiento con el de las soluciones de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Experimental

Se utilizó agua bidestilada y drogas de grado analítico. 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 modificado. El H_2O_2 se evaluó a partir de medidas de absorbancia a 410 nm, del ácido pertitánico formado por oxidación de Ti (IV) y el H_2 por cromatografía gaseosa con un sistema cromatográfico modelo VISTA 44, de Varian, utilizando argón como gas portador y un detector de

conductividad térmica.

Para irradiar las muestras se utilizaron ampollas de 5cc cerradas al aire. En el estudio realizado al vacío, las mismas estaban provistas de robinetes y se evacuaban a 0,1 mm de Hg. Estas ampollas se expusieron a radiación gamma y dosis que oscilaron entre 3 y 300 krad, medida con el dosímetro Fricke o Superfricke en un Gammacell 220 que se encuentra en el C.A.E.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 están indicadas las ecuaciones utilizadas con sus respectivas constantes de velocidad.

TABLA 1.
Reacciones de radiólisis de soluciones de $Gd(NO_3)_3$

Reacción	constante de velocidad ($l.mol^{-1}.seg^{-1}$)	Reacción	constante de velocidad ($l.mol^{-1}.seg^{-1}$)
1. $OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$5,5 \times 10^9$	17. $Gd^{+2} + H_2O \rightarrow Gd^{+3} + H + OH^-$	
2. $Gd^{+3} + e^- \rightarrow Gd^{+2}$	$5,5 \times 10^8$ ($1,1 \times 10^{10}$)	11. $H + O_2 \rightarrow HO_2$	$1,8 \times 10^{10}$
3. $Gd^{+2} + OH \rightarrow Gd^{+3} + OH^-$	$1,1 \times 10^{10}$	12. $H + H \rightarrow H_2$	$1,0 \times 10^{10}$
4. $Gd^{+2} + O_2 \rightarrow Gd^{+3} + O_2^-$		13. $H + NO_3^- \rightarrow HNO_3$	$1,1 \times 10^7$
5. $Gd^{+2} + O_2 \xrightarrow{H_2O} Gd^{+3} + HO_2^- + OH$		14. $HO_3^- + H^+ \rightarrow HNO_3$	$1,1 \times 10^{10}$
6. $HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$8,9 \times 10^7$	15. $HNO_3^- \rightarrow OH^- + NO_2$	$1,1 \times 10^{10}$
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$2,0 \times 10^{10}$	16. $e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	$1,3 \times 10^{10}$
7. $e^- + e^- \xrightarrow{2H_2O} H_2 + 2OH^-$	$5,0 \times 10^9$	17. $2NO_2 \xrightarrow{H_2O} NO_3^- + 2H^+ + NO_2^-$	$1,3 \times 10^1$
8. $e^- + H \xrightarrow{2H_2O} H_2 + OH^-$	$2,5 \times 10^{10}$	18. $OH + NO_2^- \rightarrow OH^- + NO_2$	5×10^3
9. $NO_3^- + e^- \rightarrow NO_3$	$1,1 \times 10^{10}$	19. $OD + D_2 \rightarrow D_2O + D$	

a) Producción de agua oxigenada

En la Figura 1 se representa el $G(H_2C_2)$ (número de moléculas, radicales, etc., producidos por cada 100 ev de energía absorbida) en función de la concentración de nitrato (10^{-5} a $0,3 \text{ M}$) para soluciones de Na^{+} , Ca^{+2} y Gd^{+3} . Se incluye en la misma datos de la bibliografía para $NaNO_3$ que indican una excelente correlación con los datos experimentales.

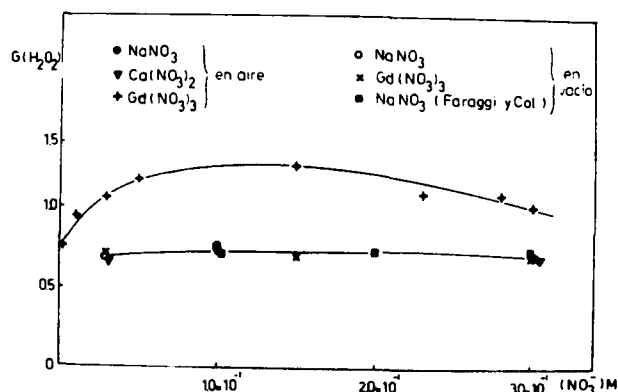


Figura 1.- $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ en función de (NO_3^-)

Se puede observar que para las soluciones de estas tres sales en vacío el comportamiento es idéntico y la formación de H_2O_2 puede interpretarse como consecuencia de la ec. (1). El electrón hidratado producido en la radiólisis del agua reduce al Gd^{+3} a su estado divalente (reac. (2)), siendo el Gd^{+2} un poderoso agente reductor que podría capturar a los radicales OH precursores del H_2O_2 según la ec. (3). Sin embargo tal reacción no debe ser significativa frente a la (1), dado que las tres sales muestran el mismo rendimiento radiolítico para H_2O_2 en vacío.

En la Figura 1 se observa que en aire el Gd^{+3} aumenta sensiblemente la formación de H_2O_2 , mientras que para el Na^{+} y Ca^{+2} los valores de G son los mismos que en vacío. La Figura 2 muestra que existe una relación lineal entre la presión parcial de oxígeno disuelto y el $G(\text{H}_2\text{O}_2)$.

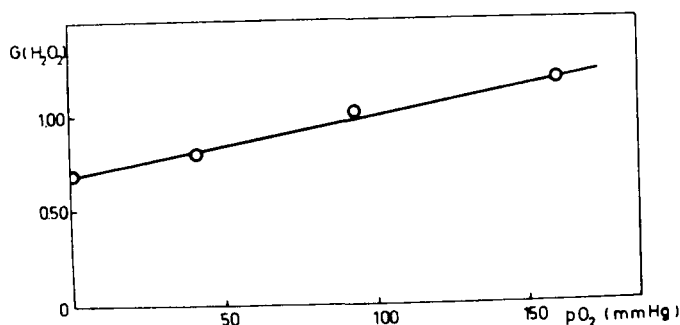


Figura 2.- $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ en función de la presión de O_2 para $1.67 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

Este comportamiento puede interpretarse mediante las ecs. (4) y (5) que producen precursores de H_2O_2 de acuerdo a (1) y (6). Las ecs. (4) y (5) están descritas en la literatura para algunos lantánidos en estado de oxidación II⁴, aunque no en particular para el Gd^{+2} .

b) Producción de hidrógeno

En la Figura 3 se presenta el $G(H_2)$ en función de la concentración de NO_3^- para las tres sales. Se puede observar que en presencia de aire el $G(H_2)$ es el mismo para todos los cationes estudiados. La disminución con la concentración de NO_3^- es una consecuencia de la competencia cinética con el e^-_{aq} entre la reac. (7) y (8) productoras de H_2 y el NO_3^- según la (9).

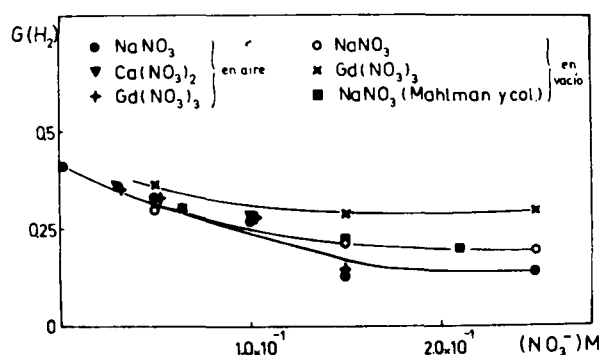


Figura 3. $G(H_2)$ en función de (NO_3^-)

Para poder interpretar la coincidencia entre las soluciones de Gd^{+3} con las de Na^{+} y Ca^{+2} debe suponerse que el Gd^{+3} además de capturar el e^-_{aq} , lo que provocaría una disminución en el $G(H_2)$ según (2), debe producir un precursor de H_2 según la ec. (10).

En la Figura 3 se muestra el $G(H_2)$ en vacío para $NaNO_3$ junto con los resultados mencionados en la bibliografía, lo que indica una excelente concordancia con los datos experimentales. El pequeño aumento con respecto al valor de $G(H_2)$ en aire puede atribuirse a la captura de radicales H por el O_2 , dada por la ec. (11). El Gd^{+3} en vacío produce

$G(H_2)$ superiores a los correspondientes a las soluciones de $NaNO_3$ en las mismas condiciones. El aumento observado podría ser consecuencia de la reac. (10) entre el Gd^{+3} y el agua, la que incrementaría levemente la concentración de radicales H, precursores del H_2 según (8) y (12).

c) Producción de nitrito

En la Figura 4 se muestra el $G(NO_2^-)$ en función de la concentración de NO_3^- de Na^+ , Ca^{+2} y Gd^{+3} en aire y en vacío, así como los datos hallados en la literatura para el $NaNO_3$. Hay una pequeña discrepancia con nuestros valores a concentraciones bajas de NO_3^- que ya fuera observada por otros autores⁸ y atribuida a la diferente calidad del agua usada. Se observa que para Na^+ el $G(NO_2^-)$ en vacío es algo mayor que el G en aire a concentraciones bajas de NO_3^- , coincidiendo ambos valores a partir de 0,25 M de NO_3^- . Tal diferencia, si bien pequeña, puede atribuirse a la competencia entre la reacción (13) y (11), continuando luego la secuencia de reacciones productoras de NO_2^- (14), (15) y (17).

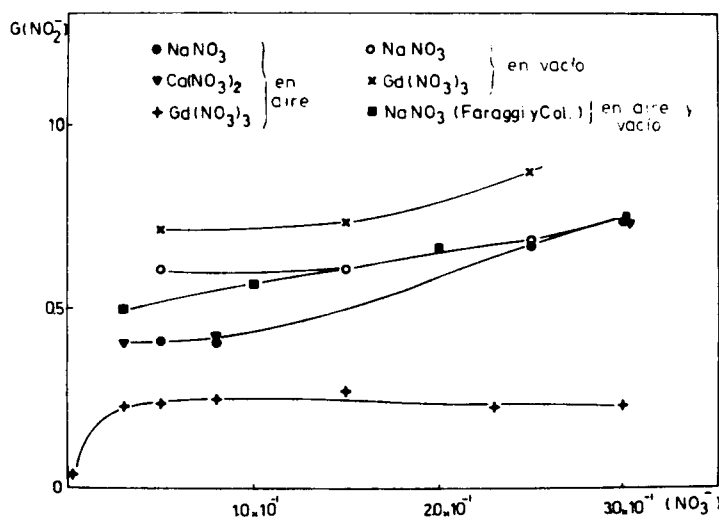


Figura 4.- $G(NO_2^-)$ en función de (NO_3^-) .

En la Figura 4 se puede ver que en aire el Gd^{+3} es bastante insensible a los cambios en la concentración de NO_3^- y menor al G del Na^{+2} y Ca^{+2} , mientras que en vacío los valores son superiores respecto de estos dos cationes, aumentando con la concentración. El comportamiento del Gd^{+3} en vacío podría interpretarse por la reac. (10), productora de radicales H_2 que son precursores de NO_2^- (ec. (13)). Respecto de los resultados del Gd^{+3} en aire, la disminución que se observa en la Figura 4 es atribuible a la reac. (5). La constancia observada en el rango de NO_3^- estudiado muestra que podría llegarse a un estado estacionario en el que el aumento de OH compensaría al de NO_2^- .

De acuerdo a los resultados obtenidos, para el moderador tipo CANDU, donde la concentración de Gd^{+3} es a lo sumo 10^{-4} M en el caso de una parada por inyección, no sólo no se ve un efecto específico de la solución de Gd^{+3} respecto a la de Na^{+} sino que la radiólisis debiera ser la que ocurre en agua pura. En este caso, como el moderador contiene agua pesada, se tiene los valores de $G(D_2) = 0,36$ y $G(D_2O_2) = 0,66$, a diferencia de los valores en agua liviana de $G(H_2) = 0,44$ y $G(H_2O_2) = 0,75$.

Los estudios realizados indican que dado el elevado campo de radiación que tiene lugar, la concentración de D_2 llega a un estado estacionario en donde la velocidad de formación (ecs. (7), (8) y (12)) se iguala con la recombinación (19). La concentración de D_2 en el líquido, debido a la poca superficie de contacto entre éste y el gas de cobertura, debiera ser superior a la correspondiente al equilibrio con el gas en donde se mantiene dentro del límite permitido de acuerdo a lo establecido por Urrutia para la transferencia de 9_3He entre el líquido y el gas de cobertura. Una producción imprevista de D_2 que aumente su valor en el gas de cobertura por encima del límite de seguridad puede deberse a un cambio en las condiciones operacionales, ya sea por bajada de nivel del agua en la calandria o por despresurización.

De acuerdo a lo encontrado en este trabajo, el efecto de excursión de D_2 no se ve influenciado por la presencia de Gd^{+3} en el moderador.

- 1.- Anbar, M., Bambenek, M. y Ross, A.B., NSRDS - NBS - 43 (1973).
- 2.- Faraggi, M., Zehavi, D. y Anbar, M., Trans. Faraday Soc. 67, 701 (1971).
- 3.- Draganic y DRaganic, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, New York (1971).
- 4.- Euxton, G.V. y Sellers, R.M., "The Radiation Chemistry of Metal Ions in Aqueous Solution", Coordination Chemistry Reviews, 22 (1977).
- 5.- Daniels, M. y Wigg, E., J. Phys. Chem. 71, 1024 (1967).
- 6.- Faraggi, M. y Tendler, Y., J. Chem. Phys., 56, 7 (1972).
- 7.- Mahlman, H.A. y Boyle, J.W., J. Chem. Phys., 27, (1957)
- 8.- Kulikov, A. y Vladimirova, M.V. Khimiya Vysokikh Energii, 9 N^o 3, 228 (1975).
- 9.- Urrutia, G.A. "Moderator Tritium Growth Predictions: Effect of Helium-3 Reconversion". Ontario Hydro file N-03850 (20-2-83).

9. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTERFAZ MAGNETITA-
SOLUCION ACUOSA DE ELECTROLITO

M.A. Blesa, N.M. Figliolia*, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni

Contrastando con la gran cantidad de estudios de la interfaz óxido metálico/solución acuosa a 25 °C, sólo existen tres trabajos que¹⁻³ tratan la dependencia del punto de carga cero (pH_O) con la temperatura. Los resultados de Bérubé y de Bruyn¹ y de Tewari^{2,3} son, en cierta medida, contradictorios. Los primeros autores predijeron que en todos los casos pH_O debe aproximarse a $1/2 pK_w$ cuando la temperatura aumenta. Este es el caso de TiO_2 . Sin embargo, se observó que la diferencia ($1/2 pK_w - pH_O$) aumenta con la temperatura para Fe_3O_4 y permanece constante para otros óxidos y hidróxidos.

Extendiendo un estudio anterior,⁴ este trabajo trata el efecto de la temperatura sobre la interfaz Fe_3O_4 /solución de KNO_3 .

El sólido y los reactivos fueron los mismos empleados anteriormente.⁴ El método experimental, los cálculos realizados para transformar los datos de titulaciones potenciométricas en densidad de carga superficial, y su análisis para obtener los parámetros que describen la interfaz según el modelo "site binding" (SB)⁵⁻⁷ ya fueron presentados en la Ref. 4 (véase también la Ref. 8).

Termodinámica de la Transferencia de Iones Determinantes del Potencial a través de la Interfaz

Los valores de pH_O y de ($1/2 pK_w - pH_O$) para las distintas temperaturas estudiadas se presentan en la Tabla I. Los resultados

* Departamento de Seguridad Nuclear, CNEA

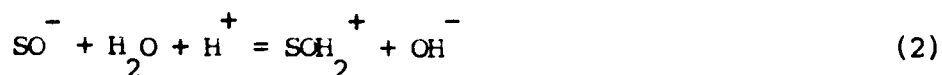
muestran, concordando con la observaciones de Tewari y McLean,² que el aumento de la temperatura hace que el valor de pH_O de Fe_3O_4 disminuya. La dependencia de $(1/2 pK_w - pH_O)$ con la inversa de la temperatura absoluta indica que los valores de ΔH^* y ΔS^* son razonablemente constantes, de acuerdo con la Ec. 1.

$$1/2 pK_w - pH_O = (4.6RT)^{-1} \Delta H^* - (4.6R)^{-1} \Delta S^* \quad (1)$$

En este caso en particular,

$$1/2 pK_w - pH_O = 1.36 - 377.83 T^{-1}; \quad FC = .9945$$

Bérubé y de Bruyn¹ mostraron que ΔH^* y ΔS^* son los cambios de entalpía y de entropía que acompañan al proceso,



que es equivalente a la transferencia de un mol de protones desde el seno de la solución a la interfaz más la transferencia de un mol de oxihidrilos en el sentido inverso. Así,

$$\Delta G^* = [\mu_H^O + (int) - \mu_H^O + (sol)] - [\mu_{OH}^O - (int) - \mu_{OH}^O - (sol)] \quad (3)$$

$$= RT \ln(a_H^+ / a_{OH}^-)_{pH_O} \quad (3')$$

Esta última relación implica que ΔG^* debe ser una función lineal de pH_O , siendo su pendiente $2RT$, y debe cumplirse $\Delta G^* = 0$ para un óxido cuyo pH_O

TABLA I
PUNTOS DE CARGA CERO DE Fe_3O_4 A VARIAS TEMPERATURAS

T(K)	pH_O	$(1/2 pK_w - pH_O)$
298	6.90	0.10
303	6.80	0.12
323	6.45	0.18
353	6.00	0.30

TABLA II
PARAMETROS TERMODINAMICOS DE INTERFACES OXIDO/SOLUCION

OXIDO	ΔH^* (Kj/mol)	ΔS^* (j/mol K)	$\delta \Delta S^*$ (j/mol K)	REFERENCIA
Fe_3O_4	-14	-50	-46.2	Este trabajo
TiO_2	14	8	46.3	1
Fe_3O_4	-18	-78	-60.8	2
$-Al_2O_3$	0	80	0	2
NiO	0 (0)	100 (165)	0 (0)	3
$Ni(OH)_2$	-46 (0)	100 (160)	57.1 (0)	3
$Co(OH)_2$	-42 (0)	90 (166)	40.2 (0)	3
Co_3O_4	0 (0)	130 (165)	0 (0)	3

*Los valores entre paréntesis corresponden a los datos obtenidos por titulaciones potenciométricas.

sea igual a $1/2 pK_w$.

El término de la derecha de la Ec. 3' es esencialmente una contribución entrópica $T\Delta S^*$ y ésta da cuenta por si sola de los grandes cambios de ΔS^* para óxidos con diferentes puntos de carga cero (Tabla II). Sin embargo, ΔS^* y ΔS^* no deben ser necesariamente iguales, y debido a la forma de ΔG^* se requiere que cualquier otra contribución entrópica $\delta \Delta S^*$ ($= \Delta S^* - \Delta S^*$) sea cancelada exactamente por una contribución entálpica opuesta. Ciertamente, la Tabla II muestra que la igualdad $\Delta H^* = T\delta \Delta S^*$ se cumple. Para la mayoría de los casos $\Delta H^* = 0$. Esto indica que en esos sistemas no debe existir ningún efecto estructural del solvente en la región interfacial. Los sistemas Fe_3O_4 /solución y TiO_2 /solución se apartan de esta generalidad. Esto debe ser consecuencia de un efecto solvente, ya que cualquier contribución estructural a la afinidad del sólido por H^+ debería reflejarse como una cierta correlación con pH_0 ; ambos óxidos tienen valores de pH_0 similares pero cambios de entalpía con signos opuestos. Debe destacarse que la cancelación mutua entre las contribuciones entálpicas y entrópicas es típica del efecto solvente.

TABLA III

PARAMETROS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KNO}_3$

T (K)	$\text{pK}_{\text{a1}}^{\text{int}}$	$\text{pK}_{\text{a2}}^{\text{int}}$	$\text{pK}_{\text{a}}^{\text{int}}$	$\log K_{\text{A}}^{\text{int}}$	$\log K_{\text{C}}^{\text{int}}$	C_1 (F/cm ²)	C_2 (F/cm ²)
303	9.00	9.00	4.60	1.93	1.93	160	20
323	8.70	8.70	4.55	1.69	1.68	200	20(?)
353	8.20	8.20	4.50	1.50	1.50	340	20(?)

TABLA IV

ENTALPIAS Y ENTROPIAS TIPO DE LOS EQUILIBRIOS SUPERFICIALES

REACCION SUPERFICIAL	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol K)
$\text{SOH}_2^+ = \text{SOH} + \text{H}^+$ (4)	28.7	10
$\text{SOH}_2^+ = \text{SO}^- + \text{H}^+$ (5)	32.8	-65
$\text{SOH}_2^+ + \text{A}^- = \text{SOH}_2^+ \dots \text{A}^-$ (6)	-17.4	-21
$\text{SO}^- + \text{C}^+ = \text{SO}^- \dots \text{C}^+$ (7)		

TABLA V

COMPARACION DE PARAMETROS TERMODINAMICOS PARA LA PROTOLISIS DE Fe-OH_2 Y
Fe-OH EN SOLUCION ACUOSA DE Fe(II) Y EN LA SUPERFICIE DE Fe_3O_4

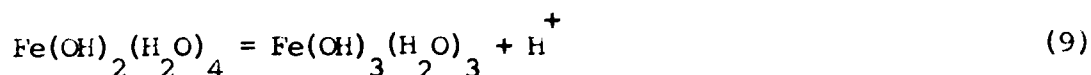
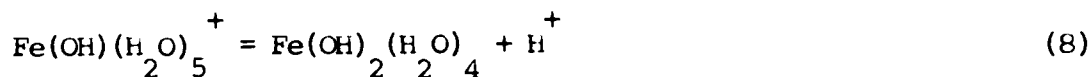
Parámetro	Fe(II) acuoso	Fe superficial
ΔH° (Kj/mol)	64.4 (Ec. 8) 7.1 (Ec. 9) 71.5 (Ecs. 8+9)	28.7 (Ec. 4) 32.8 (Ec. 5) 61.5 (Ecs. 4+5)
ΔS° (j/mol K)	0 (Ec. 8) -66 (Ec. 9) -66 (Ecs. 8+9)	10 (Ec. 4) -65 (Ec. 5) -55 (Ecs. 4+5)

Así, los protones deben estar más fuertemente ligados a la superficie de FeO que los iones OH^- , mientras que la situación inversa es el caso de TiO_2 . El origen de los diferentes comportamientos no está aún del todo claro. La investigación de un mayor número de sistemas debería aportar información que permita dilucidar este punto.

Análisis Termodinámico de Acuerdo con el Modelo SB

Los valores de los parámetros que describen la interfaz según el modelo SB a las tres temperaturas estudiadas se listan en la Tabla III; éstos fueron obtenidos analizando los resultados de titulaciones potenciométricas. La Tabla IV muestra los valores de ΔH° y ΔS° para los equilibrios superficiales considerados; éstos son los primeros valores publicados en la literatura. Debido al cambio negativo de entalpía que acompaña a la formación de pares iónicos superficiales (Ecs. 6 y 7), su contribución al desarrollo de la carga superficial es menos importante a medida que aumenta la temperatura. La disociación de sitios SOH_2^+ y SOH son procesos endotérmicos. Esto es razonable en vista de la naturaleza débilmente ácida de los sitios. Por el otro lado, los valores de ΔS_{al} y ΔS_{a2} son muy distintos y están de acuerdo con lo esperado para los cambios de entropía que acompañan a procesos isoculómicos (Ec. 4) y de separación de cargas (Ec. 5). La formación de los pares iónicos superficiales tiene lugar con un cambio negativo de entropía. Los valores relativamente bajos de ΔS° deben resultar de los efectos opuestos de la neutralización parcial de cargas y de la disminución del número de partículas.

La termodinámica de la ionización de grupos superficiales no es cualitativamente distinta que la de los procesos homogéneos que involucran a especies similares. Así, los parámetros termodinámicos de,



son similares a aquellos que corresponden a la protólisis de los sitios superficiales (Tabla V).

La Dependencia de C_1 con la Temperatura

La capacidad C_1 está relacionada con la permitividad de la capa interna de Helmholtz de la interfaz, ϵ_1 , y con la distancia de máxima aproximación de los iones del electrolito, β .

$$C_1 = (\epsilon_1 / 1.131) \beta^{-1} \quad (10)$$

El origen del aumento de C_1 con la temperatura (Tabla II) debe resultar de la disminución de la distancia β o al aumento de la permitividad ϵ_1 (Ec. 10). Dado que es muy difícil pensar que la distancia β sea una función de la temperatura, debe concluirse que ϵ_1 aumenta al aumentar la temperatura. Los resultados, sin embargo, parecen indicar la naturaleza paramétrica de C_1 como una pseudocapacitancia.

Análisis de la Capacidad Descriptiva del Modelo SB en el Intervalo 30-80 °C

Haciendo uso de los parámetros listados en la Tabla II se pueden calcular los valores de las cargas σ_o , σ_β , σ_d y de los potenciales ψ_o , ψ_β , ψ_d . El modelo sólo reproduce aceptablemente los valores experimentales cuando la fuerza iónica es alta y la temperatura es baja. Las discrepancias pueden provenir de la existencia de sitios de distinta reactividad¹⁰ o de una doble capa porosa, aunque lo último parece poco probable. Si bien esto restringe el análisis, es interesante mencionar las siguientes observaciones: i) el valor de $(\partial\psi_o / \partial pH)$ es aproximadamente constante y menor que la pendiente de Nernst, ii) la diferencia $[(\partial\psi_o / \partial pH) - 2.3RT/F]$ aumenta al aumentar la temperatura y la concentración del electrolito, y iii) el valor del potencial ψ_d aumenta con la temperatura en concordancia con los resultados de Somasundaran y Kulkarni¹¹ para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 .

1.- Érubé, Y.G. y de Bruyn, P.L., J. Colloid Interface Sci., 27, 305 (1968)

- 2.- Tewari, P.H. y McLean, A.W., J. Colloid Interface Sci., 40,267(1972)
- 3.- Tewari, P.H. y Campbell, A.B., J. Colloid Interface Sci., 55,531(1976)
- 4.- Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Colloid Interface Sci., 91,560(1983)
- 5.- Yates, D.E., Levine, S. y Healy, T.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70,1807(1974)
- 6.- Davis, J.A., James, R.O. y Leckie, J.O., J. Colloid Interface Sci., 63,480(1978)
- 7.- Smit, W. y Holten, C.L.M., J. Colloid Interface Sci., 78,1(1980)
- 8.- Regazzoni, A.E., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Tucumán, 1984
- 9.- Benjamim, M.M. y Leckie, J.O., J. Colloid Interface Sci., 79,209(1981)
- 10.-Lyklema, J., J. Electroanal. Chem., 18,341(1968)
- 11.-Somasundaran, P. y Kulkarni, R.D., J. Colloid Interface Sci., 45,591(1973)

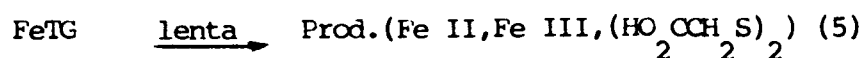
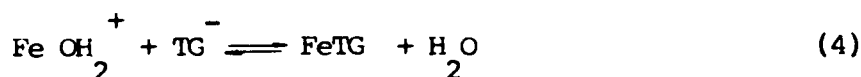
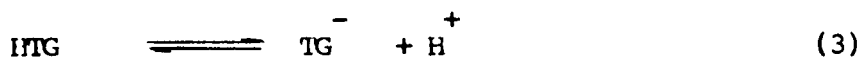
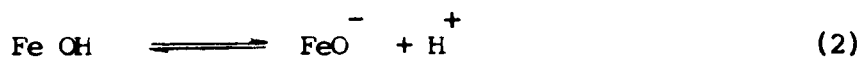
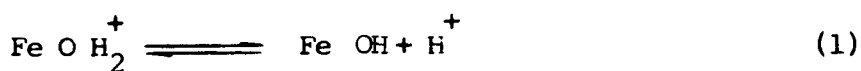
10. DISOLUCION DE FERRITAS DE COBALTO CON ACIDO TIOGLICOLICO.

M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y P.J. Morando.

Nuestro Departamento ha evidenciado una línea coherente de trabajo tendiente a caracterizar mecanísticamente la disolución de óxidos de hierro. Tras el primer trabajo, que proporcionó un modelo para la disolución de magnetita con ácido tioglicólico¹, se han obtenido resultados sobre la disolución de magnetita con ácidos minerales², con ácido nitrilo triacético³, con ácido oxálico⁴ y con EDTA⁵ que han permitido clarificar distintos aspectos en la búsqueda de una expresión general del mecanismo.

Por otra parte y mas allá del interés académico, la elección de la magnetita como óxido a disolver no es caprichoso ya que es el óxido que se presenta como fase mas importante en la corrosión en condiciones hidrotérmicas en medios reductores de aceros al carbono y aceros inoxidables, en este caso acompañados de ferritas no estequimétricas de níquel (en las que hemos trabajado)⁶, siendo también de importancia las ferritas de cobalto, ya que significan un posible modo de incorporación del ⁶⁰Co a la red de óxidos en las cañerías de un reactor nuclear.

En el mencionado trabajo de disolución de magnetita con ácido tioglicólico¹ se postuló el siguiente mecanismo



el que pone de manifiesto la importancia de los preequilibrios de adsorción sobre la superficie.

Este mecanismo, sin embargo, no aporta ninguna información sobre cual o cuales de los procesos fisicoquímicos superficiales involucrados en la ec.(5) determina la velocidad global de reacción. Es para tratar de clarificar esto que se estudió la disolución con ácido tioglicólico de distintas ferritas de Co, es decir, se reemplazó parcialmente el Fe(II) en la red de espinela invertida de la magnetita por Co(II).

Parte experimental

Las distintas ferritas de fórmula general $\text{Fe}_{7-3x}\text{O}_{4-x}\text{Co}_x$ (con $0 < x < 0.7$) se obtuvieron según técnicas de literatura y fueron caracterizadas por espectroscopía de Rayos X y Moesbauer análisis químicos y físicamente por microscopía electrónica de barrido y determinación de área superficial método BET.

Las determinaciones cinéticas se realizaron en un reactor de vidrio de doble camisa por donde circula agua proveniente de un termostato asegurando la temperatura 0.2°C . con tapa de teflon con entrada para burbujeo de gases, control de temperatura y toma de muestra.

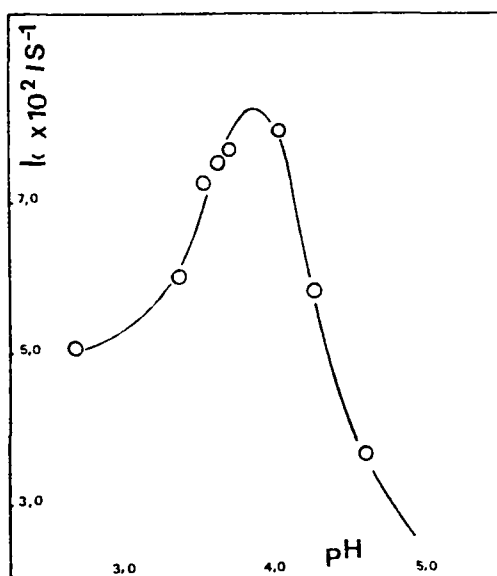
Las medidas se hacen con tomas de alicuotas en las que se congela la reacción y se determina hierro total espectrofotométricamente.

Resultados y discusión

Las ferritas con $0 < x < 0.6$ presentan un comportamiento muy similar a la magnetita, así cumplen con la ley cinética $1-(1-f)^{1/3} = kt$, ya observada en aquella, donde f es el factor de disolución.

El cumplimiento de esta ley implica que se trata de un proceso que en función lineal del área superficial instantánea.

También al igual que la magnetita presenta una variación con el pH como se ejemplifica en la Fig.1, esto es presenta un máximo que en el caso de las ferritas varía entre 3,5 y 4,1 para los distintos valores de x.



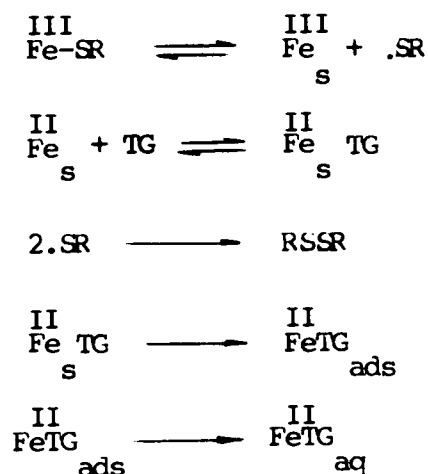
en esta curva se interpreta la rama más básica como demostrativa del efecto de los protones y la más ácida manifiesta el efecto de los aniones tioglicolato¹.

Un dato interesante es la comparación de los valores de las constantes de velocidad en el máximo de la curva de pH para cada valor de x. La Tabla 1 muestra los valores de k_{exp} / área específica en función de la cantidad de cobalto.

TABLA 1

x	$10^2 \cdot k_{obs} / A(g \cdot min^{-1} m^{-2})$
0	1.34
0.16	1.06
0.25	1.13
0.50	1.05

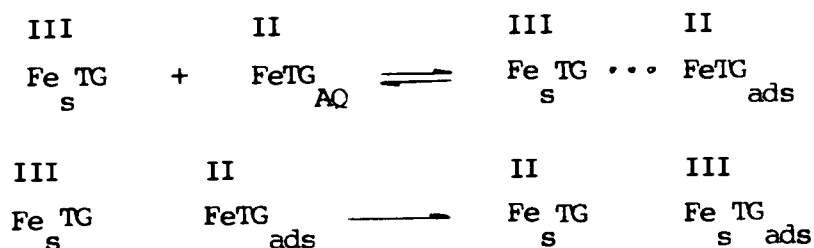
La similitud del comportamiento con la magnetita indica que los preequilibrios de las ecuaciones (1) a (4) siguen siendo importantes para ferritas. Además la muy aproximada constancia de los valores de k_{obs}/A al variar x apunta a negar que la velocidad de reacción esté controlada por la transferencia de fase de los iones divalentes ($Fe(II)$ y $Co(II)$) complejados con tioglicólico. Así la velocidad parece estar controlada por uno o más de los pasos que transfieren $Fe(III)$ complejo a la solución. Estos pasos se representan en el esquema



Siendo probable el paso determinante sea la transferencia electrónica intramolecular de un electrón desde el anión tioglicolato al ion $F(III)$.

Sin embargo para valores de $x < 0.7$ se observan algunas diferencias, así se ve la aparición de un corto período de inducción. Dicho período disminuye con el agregado de sal ferrosa (ver Fig. 2).

Esto lleva a postular que a valores altos de x existe un mecanismo alternativo del tipo



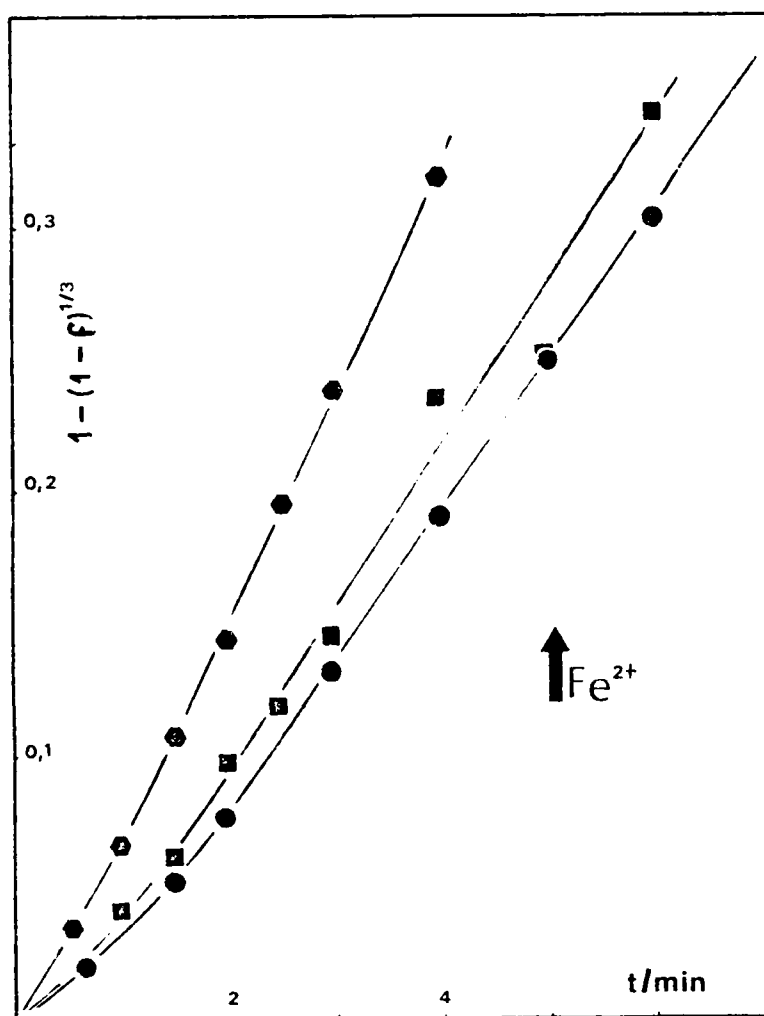
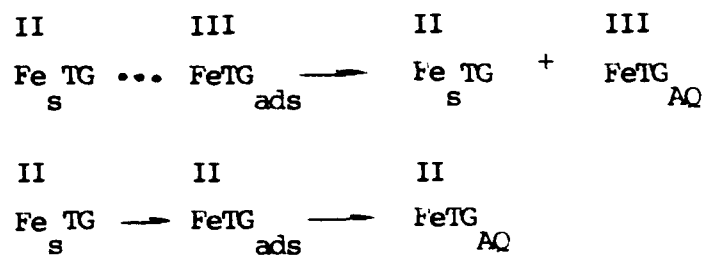


Figura 2.-

en el cual el electrón necesario para la reducción del Fe(III) es aportado por un ion ferroso complejoado. Sin embargo no resulta obvio explicar la razón de la variación de mecanismo.

- 1.- Baumgartner, E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1649 (1982).
- 2.- Bruyere, V.I.G. y Blesa, M.A., III Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata (1983).
- 3.- Baumgartner, E., Blesa, M.A., Hidalgo, M. del V. y Maroto, A.J.G., III Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, (1983).
- 4.- Baumgartner, E., Blesa M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G., III Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, (1983).
- 5.- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., III Congreso argentino de Fisicoquímica La Plata, (1983)
- 6.- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G., Morando, P.J. y Regazzoni, A.E., X Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca, (1981)
- 7.- Blesa, M.A., Figliolia, N., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G. y Passaggio, S.I., X Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca, (1981).

11. DISOLUCION REDUCTIVA DE MAGNETITA EN H_2SO_4 ACUOSO: MODELO DE SITIOS DE UNION Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

V.I.E. Bruyere y M.A. Blesa

En este trabajo se busca comprender los mecanismos de disolución de magnetita en medio ácido, en presencia y en ausencia de $Fe(II)$.

Se presenta un análisis crítico de los modelos existentes, un modelo para la disolución de óxidos iónicos en ácidos minerales, y los resultados de un estudio experimental de la disolución de magnetita en solución de H_2SO_4 entre 70 y 90 °C. Se estudia también la influencia del agregado de $Fe(II)$.

Los modelos: A) Disolución ácida

Gran parte de los análisis de mecanismos de disolución de óxidos metálicos provienen de estudios electroquímicos, en los cuales se reconoce fundamentalmente: a) la importancia del potencial aplicado, b) que la velocidad de disolución está controlada por la transferencia de iones a través de la interfaz, c) que los aniones y cationes son entidades independientes que en estado estacionario se transfieren a igual velocidad.

Vermilyea¹ propuso la siguiente expresión:

$$V = n_+ k_{r,+} \left(\frac{n_- k_{r,-} c_{H^+}}{n_- k_{r,+}} \right)^{\alpha_+ z_+ / (\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)} \quad (1)$$

para la disolución de un hidróxido suponiendo control de la V por transferencia de cationes. A partir de esta expresión se llega a una dependencia de V con c_{H^+} :

$$\frac{\partial \log V}{\partial \text{pH}} = - \frac{\alpha_+ z_+}{\alpha_+ z_+ \alpha_- z_-} \quad (2)$$

Aún en el caso particular en que $\alpha_+ = \alpha_- = 0.5$, este modelo permite predecir valores que se encuentran entre 0.50 y 1.33 para el orden de reacción con respecto a H^+ en la disolución de óxidos en medio ácido.

2-4

Valverde y Wagner dan una serie de factores que pueden influenciar la velocidad de disolución. Por ejemplo, para el caso de la disolución de un óxido como magnetita en medio ácido, dan la siguiente expresión

$$V = \sum_i \sum_j k_{r,+(i,j,2)} \Gamma_{c(i,j,2)} \exp \frac{\alpha_{+(i,2)} z_{+(j,2)} F\psi}{RT} + \sum_i \sum_j k_{r,+(i,j,3)} \Gamma_{c(i,j,3)} \exp \frac{\alpha_{+(i,3)} z_{+(j,3)} F\psi}{RT} \quad (3)$$

Aquí se considera la contribución de cationes di y trivalentes situados en varios tipos de sitios semicristalinos (kinks), cada uno caracterizado por el número de iones complejados al catión (i) y el número de protones adyacentes al sitio (j).

La dependencia con el pH se manifiesta a través de Γ_c , z_+ y ψ .

5

Según Diggle ψ es la diferencia de potencial entre los planos α y β ($\psi_\alpha - \psi_\beta$). La dependencia con el pH y los valores de carga (σ_α , σ_β y σ_d) y de potencial (ψ_α , ψ_β y ψ_d) superficial, del plano interno y externo de Helmholtz, pueden ser calculados en base al modelo de sitios de unión.

Este análisis conduce a:

$$- \frac{\partial \log V}{\partial \text{pH}} = \alpha_+ z_+ \beta \gamma - \frac{1}{\text{pH}_\alpha - \text{pH}_\beta} \quad (4)$$

donde β y γ son aproximadamente constantes para una temperatura dada y pH_0 es el pH correspondiente al punto de carga cero del óxido a dicha temperatura. Aquí se supuso importante la contribución al proceso de disolución de la transferencia de un solo tipo de cationes. En el caso particular de la magnetita está demostrado, a través de los experimentos de disolución reductiva^{7,8} que es limitante la transferencia de Fe(III).

B) Disolución (ácida) reductiva

Varios autores^{3,9,10} destacan la influencia que tiene el potencial redox de la solución sobre la velocidad de disolución de magnetita en medio ácido, pero en general presuponen, sin pruebas experimentales, un equilibrio de potencial entre la superficie y la solución.

Nuestros resultados de disolución de magnetita en medio ácido con complejantes y en presencia de Fe(II)¹¹ indican que la reacción es de primer orden con respecto a la especie electroactiva.

Esto sugiere que el paso limitante ya no es la transferencia de cationes sino, probablemente la transferencia electrónica. Considerando que el reductor se ubica en el plano β :

$$V = k_{TE} \Gamma_{c(i,j,3)} \Gamma_{red,\beta} \quad (5)$$

donde: k_{TE} = constante de velocidad específica para la transferencia electrónica

$\Gamma_{red,\beta}$ = concentración del reductor en el plano β

La ecuación (5) conduce al primer orden observado en Fe(II) cuando la adsorción de reductor es baja.

Resultados y discusión del estudio experimental

Se estudió la dependencia de la velocidad inicial de disolución

de magnetita con la molalidad de soluciones acuosas de H_2SO_4 a 70.0, 80.0 y 90.0 °C. Los resultados responden a una expresión del tipo,

$$\log V = \log V_0 + n \log m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (6)$$

Los valores correspondientes al orden aparente de reacción para H^+ (n) son 0.83, 0.83 y 0.79, para 70.0, 80.0 y 90.0 °C, respectivamente. La contribución a estos números del término $\alpha + z + \beta\gamma$ de la ecuación (4) se obtiene a partir de la Figura 1 en donde se grafica $\log [V/(p\text{H}_0 - p\text{H})]$ en función de $(p\text{H}_0 - p\text{H})$. Se obtienen así $\alpha + z + \beta\gamma = 0.80, 0.75$ y 0.72 para 70.0, 80.0 y 90.0 °C, respectivamente. Estos valores se interpretan considerando un valor de $z = 3$, ya que $\alpha + \beta\gamma = 0.25$.

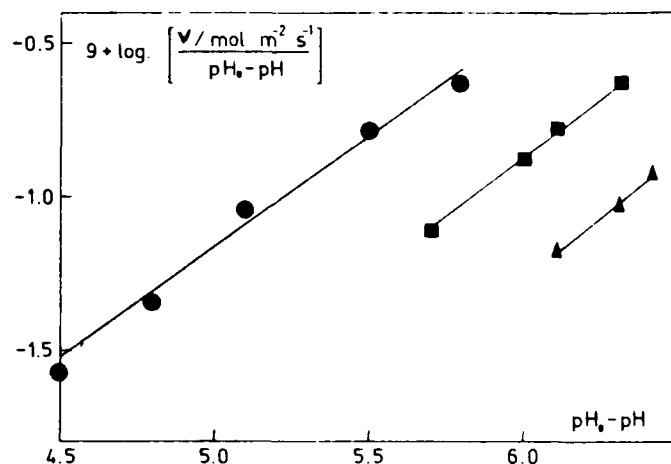


Figura 1.- Gráfico de $\log. V/(p\text{H}_0 - p\text{H})$ en función de $p\text{H}_0 - p\text{H}$, a 70 (●), 80 (■) y 90°C (▲).

Se estudió, por otra parte, la disolución de magnetita en H_2SO_4 1.00 y 1.50 m, a 70 °C en presencia de Fe(II) . Los resultados experimentales responden a una ecuación del tipo

$$V = V_0 + k [\text{Fe(II)}] \quad (7)$$

según se ve en la Figura 2. Aquí V_0 es la velocidad de disolución en ausencia de Fe(II) , y es función del $p\text{H}$, según se discutió anteriormente; el segundo término corresponde a un camino alternativo de disolución (disolución reductiva), siendo k también función del $p\text{H}$.

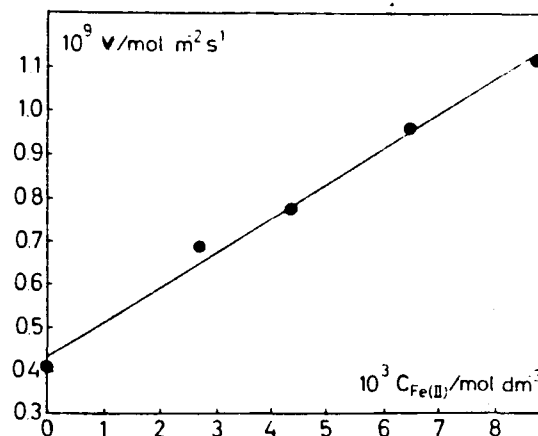


Figura 2.- Velocidad de disolución de magnetita en H_2SO_4 acuoso (1.00M) a $70^\circ C$ para varias concentraciones de $Fe(II)$ agregada.

El primer orden obtenido para la concentración del reductor (en nuestro caso $Fe(II)$) está de acuerdo con la ecuación (5).

Conclusiones

El presente modelo engloba aspectos de la cinética electroquímica y de la estructura de las interfaces óxido metálico/solución para describir la disolución de magnetita por ácidos minerales, interpretando la dependencia de la velocidad con el pH y con la concentración de iones ferroso.

- 1.- Vermilyea, D.A., J. Electrochem. Soc. 113, 1067 (1966).
- 2.- Valverde, N. y Wagner, C., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 330 (1976).
- 3.- Valverde, N., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 333 (1976).
- 4.- Valverde, N., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 380 (1977).

- 5.- Diggle, J.W., (Ed.), Oxides and Oxide Layers, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, p.281 (1973)
- 6.- Regazzoni, A.E., Tesis doctoral, U.N. de Tucumán (1984)
- 7.- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., en Decontamination of Nuclear Facilities, Canadian Nuclear Association and American Nuclear Society (Ed), (1982).
- 8.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Morando, P.J., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata (1982).
- 9.- Gorichev, I.G. y Kripiyanov, N.A., Zh. Prikl. Khim. (Engl.Tr.) 52, 473 (1979).
- 10.-Mikhal'chenko, I.S., Gorichev, I.G., Gorsheneva, V.F. y Kiprianov, N.A., Zh. Prikl. Khim. (Engl.Tr.), 54, 651 (1984).
- 11.-Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La PLata, (1982).

12. TRANSFERENCIA ELECTRONICA INTERFACIAL EN LA DISOLUCION DE OXIDOS QUE CONTIENEN Fe(III)

M.A. Blesa, V.I.E. Bruyere, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni

Introducción

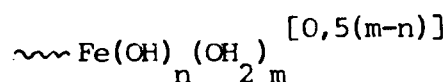
Es bien conocido que la labilidad de las uniones M-O en óxidos metálicos cambia al variar el estado de oxidación de M y ello se traduce en una notable variación en la inercia de los óxidos frente a la disolución por ácidos.^{1,2} Este hecho tiene gran importancia práctica; entre otros fenómenos, se puede mencionar la disrupción de las capas protectoras de los aceros inoxidables por agentes oxidantes que llevan el Cr(III) a Cr(VI),³ y la disolución de óxidos que contienen Fe(III) por agentes reductores.⁴

En el presente trabajo se describe un modelo que representa los fenómenos involucrados en la disolución de magnetita por agentes reductores, y un estudio experimental comparativo de la eficacia de diversos reductores en este proceso.

Resultados y discusión

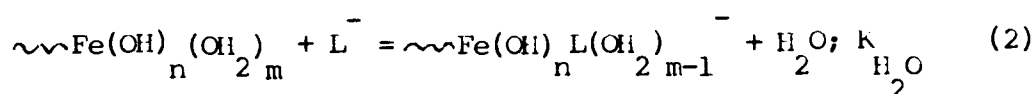
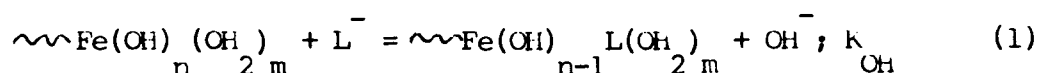
a) Disolución por agentes complejantes reductores

Los sistemas estudiados que corresponden a este grupo se presentan en la Tabla I; ésta incluye los resultados obtenidos. El mecanismo involucra la quimisorción de los aniones sobre el óxido como primera etapa. Tal quimisorción ha sido analizada previamente.⁷ Los iones Fe(III) de sitios semicristalinos (kinks) pueden ser representados como:



por ejemplo, la carga neta sobre ---Fe---OH_2^+ es -0,5 y sobre ---Fe---OH^- es +0,5. En lo que sigue se omite la carga para simplificar la nomenclatura.

La quimisorción de los ligandos L^- involucra el intercambio de L^- por OH^- y por H_2O .



Por simplicidad en lo que sigue se llamará Fe-L a las especies complejas formadas en los equilibrios 1 y 2. En los casos extremos, la adsorción del ligando L^- está caracterizada por:

$$(\partial \sigma / \partial \Gamma_L) = 0; (\partial \Gamma_H + \partial \Gamma_L) = 1 \quad (1')$$

$$(\partial \sigma / \partial \Gamma_L) = -1; (\partial \Gamma_H + \partial \Gamma_L) = 0 \quad (2')$$

Los resultados a muy bajo grado de cubrimiento señalan un comportamiento extrapolable a (2), mientras que a alto grado de cubrimiento la situación se aproxima a (1), en virtud de la dependencia de $K_{\text{H}_2\text{O}}$ con el potencial superficial:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{int}} = K_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-e\psi_o / kT) \quad (3)$$

donde $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{int}}$ es la constante termodinámica del equilibrio (2). El conjunto de Ecs. 1', 2' y 3 permite calcular la concentración superficial de las especies complejas Fe-L en función de la concentración de L^- , el pH y el potencial superficial ψ_o , si, además, se tiene en cuenta el equilibrio:

$$LH = L^{-} + H^{+}; K_a \quad (4)$$

y se conoce la densidad total de sitios superficiales N_s . Los resultados conducen típicamente a curvas de Γ_L en función de pH: como las mostradas en la Fig. 5 de la ref. 7.

TABLA I

Anión	Observaciones*
Tiocianato	Disolución fotoquímica y térmica
Ioduro	Disolución fotoquímica y térmica
Tioglicolato	Refs. 5 y 6
Formiato	No hay disolución observable

*Concentración de reductor: 5×10^{-2} M; pH = 3.5; t = 25 °C

En la actualidad no es fácil modelar ψ_o en sistemas donde hay quimisorción, aunque esto es en principio factible por la combinación de las Ecs. 1-4 con el modelo de sitios de unión ("site-binding model").^{9,10}

La etapa controlante de velocidad es la transferencia intramolecular de un electrón del ligando L adsorbido al Fe(III) en la especie Fe-L superficial. El proceso análogo en los complejos Fe-L_{aq} ha sido estudiado en casi todos los casos¹¹⁻¹⁶ y existe una correspondencia estrecha con el proceso heterogéneo; en ambos casos, los productos de oxidación de los ligandos son los mismos (ver Tabla I).

La velocidad de disolución es pues:

$$v = k_{et} C_{FeL} = \frac{s}{v} \Gamma_L \quad (5)$$

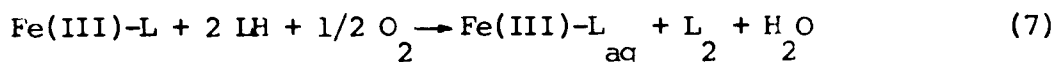
donde S es el área superficial total del óxido y V el volumen de la suspensión. La dependencia con el pH está dada simplemente por la dependencia de Γ_L con el pH, y ello conduce a las típicas curvas con un máximo a valores de pH cercanos a pK_a .

La excitación fotoquímica de los complejos Fe-L en la región de la banda de transferencia de carga $L \rightarrow Fe$ resulta también sumamente eficiente para promover la disolución, tal como lo señala la Tabla I.

El hierro disuelto aparece en todos los casos como Fe(II), pero en presencia de aire disuelto los complejos $Fe(II)-L_{aq}$ son re-oxidados,



de manera que el proceso global puede describirse como el acoplamiento de los procesos de disolución del óxido y de autooxidación del anión complejo.

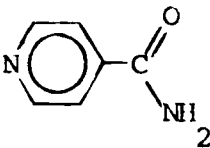
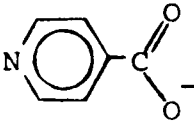
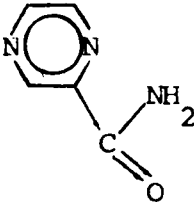


b) Disolución por iones complejos de Fe(II)

En este caso deben distinguirse dos tipos de sistemas: complejos relativamente inertes de Fe(II) de fórmula general $(CN)_5 FeL^{n-}$ ($L = CN^-$ o un ligando orgánico derivado de la piridina o la pirazina), y complejos de Fe(II) con carboxilatos en presencia de un gran exceso de ácido carbónico libre. Las Tablas II y III muestran los sistemas investigados.

La Tabla II compara la eficacia de los iones $Fe(CN)_5 L^{n-}$ para disolver magnetita en función de la naturaleza de L. Resulta obvio que únicamente los ligandos capaces de coordinar al Fe(III) superficial forman complejos efectivos para la disolución. Es interesante advertir que los potenciales redox de ambos centros no permiten un proceso efectivo de transferencia

TABLA II

L	$t_{1/4}$ (min) [*]
	∞
	129
	94

^{*} pH = 3.3; $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{L}^{n-}] = 3 \times 10^{-3} \text{ F}$; $t = 30^\circ \text{C}$.

de electrones $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. Sin embargo, esa transferencia puede tener lugar reversiblemente en pequeño grado, como lo demuestra¹⁷ la existencia de una banda de transferencia de carga en los complejos binucleares $[\text{Fe(III)LF e(II)(CN)}_5]^{(n-3)-}$, ubicada alrededor de 735-750 nm^{18,19} (ver Fig. 1). La banda de transferencia de carga también está presente cuando L = piridina, lo que indica que no hay necesidad de formar un puente

TABLA III

REACTIVO	$t_{1/2}$ (min)	CONDICIONES EXPERIMENTALES	REFS.
oxálico	8.3	$\text{pH} = 4.1; t = 30^{\circ}\text{C};$ $[\text{Ox}]_{\text{T}} = 4 \times 10^{-2} \text{ M};$ $[\text{Fe(II)}]_{\text{T}} = 6 \times 10^{-4} \text{ M}.$	24,25
NTA	28	$\text{pH} = 4.0; t = 25^{\circ}\text{C};$ $[\text{NTA}]_{\text{T}} = 4 \times 10^{-2} \text{ M};$ $[\text{Fe(II)}]_{\text{T}} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}.$	26,33
EDTA	9	$\text{pH} = 3.7; t = 25^{\circ}\text{C};$ $[\text{EDTA}]_{\text{T}} = 3 \times 10^{-2} \text{ M};$ $[\text{Fe(II)}]_{\text{T}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}.$	4,27

Fe(III)-L-Fe(II) para lograr cierta deslocalización electrónica. Esta deslocalización aparentemente no es suficiente para promover la disolución, a menos que se haya formado una unión $\sim\text{Fe(III)}-\text{LFe(II)}(\text{CN})_5^{2-}$. En este caso el complejo binuclear se forma y pasa a la solución.

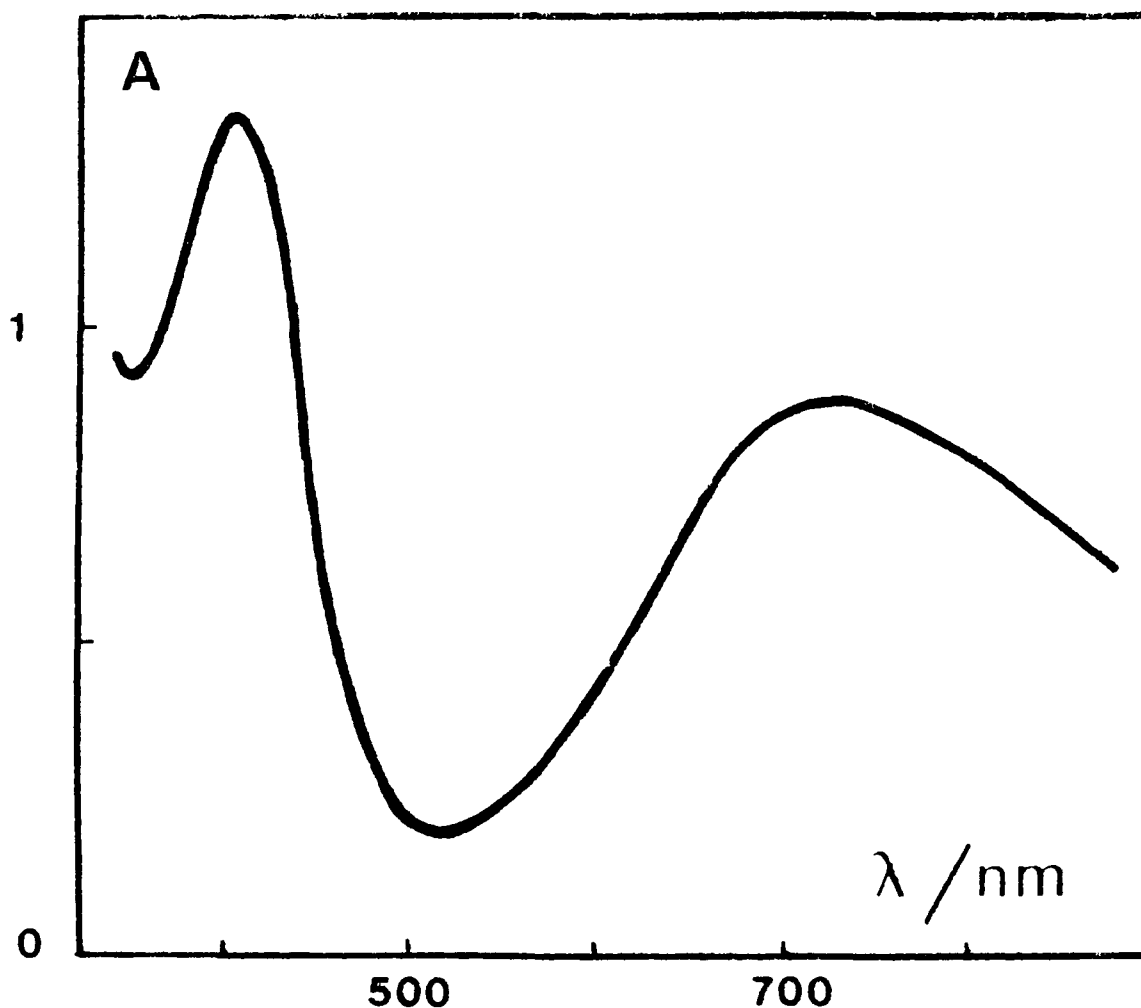


Figura 1.- Espectro visible de $\text{Fe(III)}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NFe(II)(CN)}_5^-$.

La quimisorción de iones metálicos promovida por ligandos que actúan como puente con los iones superficiales ha sido descrita por Benjamin y Leckie,²⁰ y se puede aplicar a la misma ya sea el formalismo que describe la quimisorción del ácido bórico²¹ o el que describe la quimisorción de aniones complejantes.²²

La quimisorción puede representarse por la isoterma de adsorción de Langmuir.

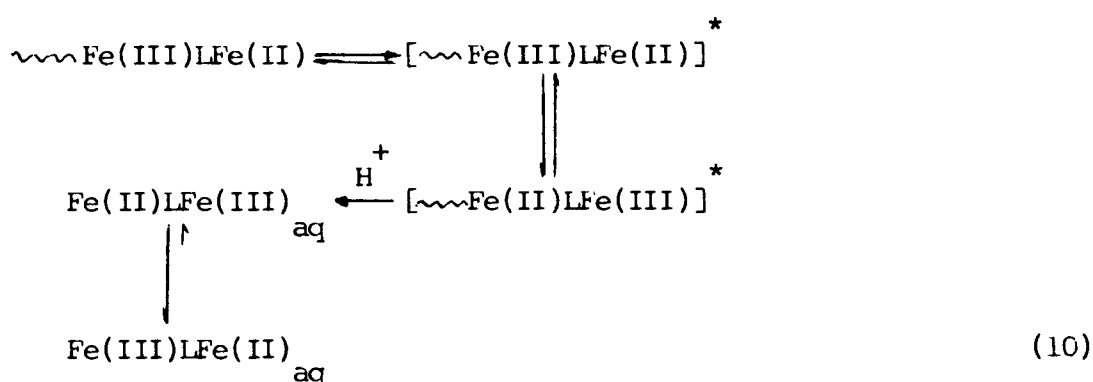
$$C_{\text{FeLFe}}^{\text{sup}} = \frac{N_s}{N_o} \frac{K_{\text{eq}}^{\text{sup}} [\text{LFe(CN)}_5^{n-}]}{1 + K_{\text{eq}}^{\text{sup}} [\text{LFe(CN)}_5^{n-}]} \quad (8)$$

Donde N_o es el número de Avogadro y la constante de complejación superficial es:

$$K_{eq}^{sup} = K_{eq}^{sup, int} \exp(ze\psi_o/kT) \quad (9)$$

siendo z la carga negativa efectiva del anión complejo adsorbido.

El complejo superficial se disuelve según:



en este esquema se omiten por simplicidad los otros ligandos que integran la esfera de coordinación del Fe(II). De acuerdo con las teorías usuales de transferencia de electrones, el proceso de activación descrito en (10) corresponde a los grados de libertad vibracionales y de solvatación,²³ y el mecanismo es de esfera interna. En principio puede plantearse un mecanismo análogo que involucre ligandos L incapaces de coordinar al Fe(III) superficial; en este caso la adsorción sería predominantemente electrostática y no química. La ineficiencia de estos complejos para disolver magnetita parece indicar que la probabilidad de transferencia de fase del dímero excitado depende críticamente de la formación de la unión $\sim\text{Fe-L-Fe}$.

Las soluciones de Fe(II) en presencia de un gran exceso de ácidos di, tri y tetracarboxílicos son sumamente eficientes para disolver magnetita.^{4,24-27} La eficiencia de diversos sistemas se muestra en la Tabla III. Los resultados señalan que en estos casos la estabilización del estado de oxidación +3 por complejación es un ingrediente esencial en la di-

solución del sólido. El mecanismo postulado es el siguiente:

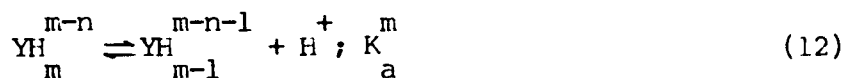
i) Quimisorción de Y^{n-} : responde básicamente a las ideas señaladas en los casos anteriores. Debido al carácter poliprótico de los ácidos, la naturaleza de las especies adsorbidas no puede ser conocida con exactitud. En el caso del EDTA la observación experimental indica que el anión, total o parcialmente desprotonado, puede coordinar un ion $Fe(III)$ superficial, o más de uno, según el pH y el exceso superficial de EDTA.

Las Ecs. 8-9 son válidas si se reemplaza $[LFe(CN)_5^{n-}]$ por $[Y^{n-}]$; donde Y^{n-} es el anión adecuadamente desprotonado del ácido policarboxílico. Además, según Stumm²²,

$$pK_{eq}^{sup,int} = \alpha pK_{eq}^{hom} \quad (11)$$

donde K_{eq}^{hom} es la constante de estabilidad del complejo en solución y α es

menor que la unidad. La influencia del pH viene fijada, entre otros factores, por los equilibrios protolíticos de estas especies:



ii) Adsorción de $Fe(II)Y^{2-n}$ en el plano de Stern: esta adsorción es eminentemente electrostática y representa usualmente una contribución desfavorable a la velocidad global de disolución, ya que ΔG_{ads} viene dado por

$$\Delta G_{ads} = e (2-n) \psi_\beta \quad (13)$$

siendo $(2-n)$ y ψ_β habitualmente magnitudes negativas. ψ_β es el potencial en el plano de Stern y es, en valor absoluto, apreciablemente inferior a ψ_o . En sistemas más sencillos es posible modelar ψ_β ,^{28,29} pero en presencia de aniones policarboxílicos los cálculos son difíciles.

Esta etapa de adsorción es el equivalente heterogéneo del pre-equilibrio homogéneo de formación del par iónico precursor donador-aceptor.³⁰ En ambos casos es el valor positivo de ΔG para estos equilibrios el que muchas veces determina una velocidad global de transferencia de electrones relativamente baja.

iii) Transferencia de electrones: como antes, la velocidad de transferencia de electrones (en este caso de esfera externa) es el paso determinante de la reacción de disolución. De acuerdo con la teoría de Marcus-Hush^{24,31} existe una relación entre la velocidad de reacción y el ΔG° del proceso de transferencia de electrones (corregido por el trabajo electrostático):

$$\Delta G^{\#} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{\circ}}{\lambda} \right)^2 \quad (14)$$

donde λ es la energía de Gibbs de reorganización de las esferas de coordinación y de solvatación.

El proceso de transferencia de electrones genera un ion Fe(III)L en el plano de Stern y una especie superficial Fe(II)-L . Dado que la constante de estabilidad de los complejos superficiales es menor que la de los complejos disueltos (α es menor que la unidad en la Ec. 11), el proceso global es exergónico. Los resultados experimentales permiten en ciertos casos favorables distinguir entre los diversos complejos FeL^{2-xm} cuál es la especie electroactiva. En general, parecería que x adopta el valor que optimiza a ΔG° (Ec. 14), aún a costa de generar un ΔG_{ads} más desfavorable.^{26,32}

* Se supone que el ion adsorbido en el plano de Stern puede equipararse a un ion disuelto.

Es posible que a bajas concentraciones de L el mecanismo sea diferente. Estos sistemas se encuentran actualmente en estudio.^{27,33}

No se ha discutido la importancia de la estructura electrónica del óxido de hierro sobre el mecanismo de la disolución. El mecanismo planteado en este trabajo, si bien se basa en estudios experimentales realizados esencialmente con magnetita, es también aplicable a la goetita,³⁴ a las ferritas de cobalto³⁵ y seguramente también a otros óxidos y oxohidróxidos de hierro (III). Es más, resultados experimentales recientemente obtenidos³⁵ sugieren que la cuantificación de los resultados en óxidos que contienen Fe(II) debe ser hecha con cuidado ya que el Fe(II) estructural dista de tener un papel pasivo en la disolución.

- 1.- Valverde, N. y Wagner, C., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 330(1976).
- 2.- Diggle, J.W., Ed., "Oxides and Oxide Films", Vol. II, Marcel Dekker, New York, 1973, pág. 281.
- 3.- Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Fernández Prini, R. y Maroto, A.J.G., Proc. VII Interamerican Conference on Material Technology, Ciudad de México, México, 1981, y referencias allí citadas.
- 4.- Blesa, M.A., Borghi, E.B. Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., J. Colloid Interface Sci., 98, 295 (1984).
- 5.- Baungartner, E.C., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1649 (1982).
- 6.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Morando, P.J., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, (1983).
- 7.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., Actas de la Segunda Reunión Argentina de Termodinámica Química, Bariloche, pág. 40.(1984).
- 8.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, (1983).
- 9.- Yates, D.E., Levine, S. y Healy, T.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 1807 (1974).

- 10.-J.A. Davis, R.O. James y J.O. Leckie, J. Colloid Interface Sci., 63, 480(1978)
- 11.-D.L. Leussing y I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 73, 3904(1953)
- 12.-D.L. Leussing y L. Newman, J. Am. Chem. Soc., 78, 552(1955)
- 13.-D.L. Leussing, J.P. Mislan y R.J. Goll, J. Am. Chem. Soc., 84, 1070(1960)
- 14.-C. Baiocchi, E. Mentasti y P. Arselli, Transition Met. Chem., 8, 40(1983)
- 15.- T.C.J. Ovenston y C.A. Parker, Anal. Chim. Acta, 3, 277(1949)
- 16.- F.A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd Ed., pág. 857, Interscience Publ., New York, 1966.
- 17.- N.S. Hush, Prog. Inorg. Chem., 8, 432(1967)
- 18.- H.E. Toma, J. inorg. nucl. Chem., 38, 431(1976)
- 19.- V.I.E. Bruyère, Tesis Doctoral, en realización.
- 20.- M.M. Benjamin y J.O. Leckie, Environ. Sci. Tech., 15, 1050 (1981)
- 21.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni, J. Colloid Interface Sci., 99, 32(1984)
- 22.- W. Stumm, R. Kummert y L. Sigg, Croat. Chem. Acta, 53, 291(1980)
- 23.- N. Sutin, Acc. Chem. Res., 15, 275(1982)
- 24.- E.C. Baungartner, M.A. Blesa, H.A. Marinovich y A.J.G. Maroto, Inorg. Chem., 22, 2224(1982)
- 25.- E.C. Baungartner, M.A. Blesa, H.A. Marinovich y A.J.G. Maroto, Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, 1983.
- 26.- E.C. Baungartner, M.A. Blesa, M. del V. Hidalgo y A.J.G. Maroto, Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, 1983.
- 27.- E.B. Borghi, Tesis Doctoral, en realización.
- 28.- A.E. Regazzoni, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Tucumán, 1984.
- 29.- M.A. Blesa, N.M. Figliolia, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni, J. Colloid Interface Sci., 101, 2(1984)
- 30.- R.D. Cannon, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 21, 179(1978)
- 31.- R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 43, 679(1965)
- 32.- M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, Proc. 10th International Symp. of Reactivity of Solids, Elsevier, en prensa.
- 33.- M. del V. Hidalgo, Tesis Doctoral, en realización.

- 34.- E.B. Rueda, R.L. Grassi y M.A. Elesa, resultados no publicados.
- 35.- P.J. Morando y M.A. Elesa, en redacción.

13. DEPENDENCIA DEL pH DE LA DISOLUCION DE MAGNETITA EN SOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDO OXALICO

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

Introducción

En un trabajo anterior^{1,2} se presentaron resultados preliminares de un estudio del mecanismo de disolución de la magnetita en soluciones acuosas de ácido oxálico, que permitieron establecer que el mecanismo es autocatalítico. El perfil de la reacción (fracción de magnetita disuelta en función de tiempo) presenta un aspecto sigmoideo típico, con un período de inducción que podía ser reducido y hasta suprimido por agregado de cantidades crecientes de sales ferrosas. En estas condiciones de exceso de iones Fe(II), resulta posible medir con mucha reproducibilidad la velocidad de disolución en función de las diversas variables que la afectan (concentración de iones ferroso, de ácido oxálico, acidez, temperatura), y a partir de los resultados deducir el mecanismo de la reacción.

Como ya se indicara en dichos trabajos previos, una etapa clave del mecanismo es la transferencia de electrones desde especies Fe(II) adsorbidas a iones Fe(III) superficiales; los resultados presentes permiten identificar con mayor precisión las especies involucradas en dicho proceso.

Experimental

Se emplearon reactivos de grado analítico y γ -magnetita sintetizada siguiendo el procedimiento de Regazzoni y otros³. El área superficial del óxido fue determinada con un medidor de área Micromeritics por adsorción de N_2 a bajas temperaturas y aplicación de las ecuaciones

B.E.T.; el valor obtenido fue de $9,7 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Para mayores detalles consultar referencia 3.

Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un recipiente cilíndrico de vidrio, provisto de camisa de agua termostatzada y agitación magnética. En dicho recipiente se dejaba equilibrar durante 24 horas la suspensión de magnetita en soluciones de ácido oxálico neutralizadas hasta $\text{pH}=7,6$, y que contenían la cantidad adecuada de sulfato ferroso y amoníaco. En estas condiciones no hay disolución apreciable. Para evitar la oxidación del Fe(II) se mantuvo en todo momento una atmósfera de N_2 purificado. La reacción se iniciaba por acidificación hasta el pH prefijado, y era seguida extrayendo alícuotas homogeneizadas mediante una pipeta automática. Las muestras extraídas eran diluídas en soluciones de ácido tioglicólico alcalinizadas con amoníaco, luego filtradas, y sobre las mismas se determinaba hierro espectrofotométricamente a 530 nm .

Resultados y discusión

La velocidad de reacción, a otros factores constantes, es función lineal de la concentración de Fe(II) . Esto se muestra en la Figura 1, donde se grafica velocidad inicial (a relaciones masa de magnetita/volumen de suspensión constantes) en función de dicha concentración.

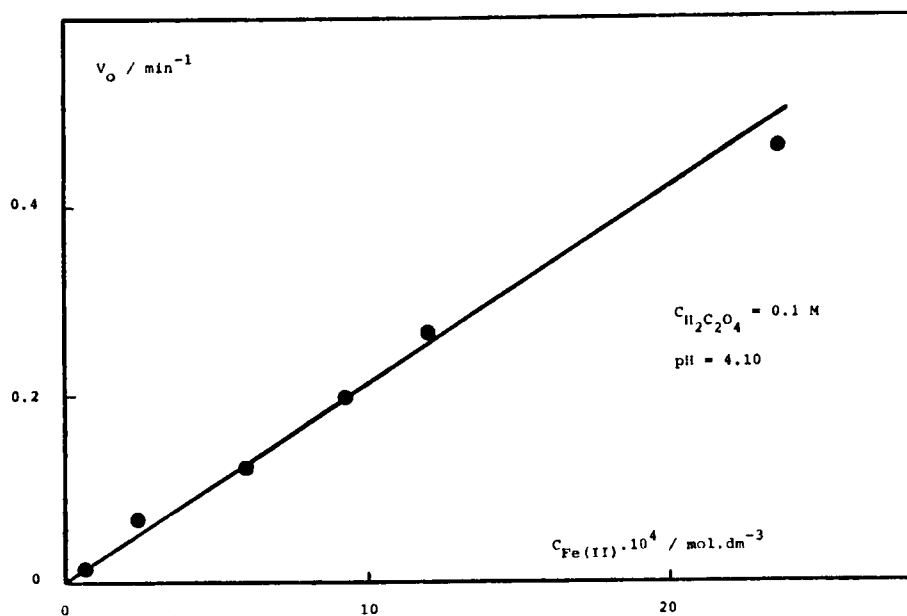


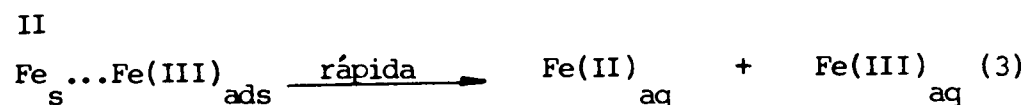
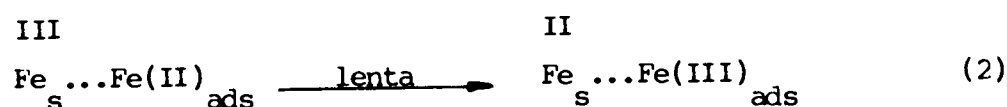
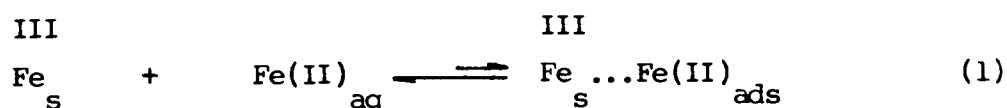
Figura 1.- Velocidad inicial de disolución vs. concentración de Fe(II) .

Dicha velocidad es proporcional a la velocidad específica⁴ (velocidad por unidad de área de magnetita) en estos procesos .

La linealidad señalada en la Figura 1 es indicativa de que la disponibilidad de Fe(II) es un factor limitante para alcanzar el estado activado, ya sea por un control difusional o por un control del proceso de transferencia de electrones.

En el sistema magnetita/ácido tioglicólico, donde el reductor es el anión tioglicolato, no existe una relación lineal entre la velocidad y la concentración de éste, sino que el orden es variable entre 1 (para bajas concentraciones de reductor) y 0 (para altas concentraciones de reductor). Esto sugiere un equilibrio de adsorción, seguido por una etapa lenta de transferencia de electrones^{4,5}.

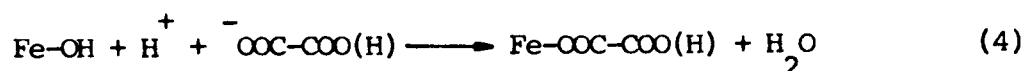
Un mecanismo completamente análogo es aplicable aquí. El ion Fe(II) no es adsorbido fuertemente por la superficie de la magnetita en soluciones de EDTA⁶, y eso sugiere que también en este caso cabe esperar poca afinidad entre el Fe(II) y la superficie; en tal caso debemos encontrarnos en la zona lineal de dependencia de la velocidad con la concentración de Fe(II), aceptando el siguiente mecanismo:



Este mecanismo es completamente análogo al encontrado en muchas reacciones homogéneas de transferencia de electrones, donde previo a la cesión electrónica, debe formarse el complejo donador-aceptor. Es más, igual que en dichos sistemas homogéneos, es posible que el proceso (2) sea termodinámicamente poco favorable, con lo cual el proceso inverso al

(2) puede competir con (3); este caso ha sido encontrado por nosotros en la práctica, empleando iones complejos cianurados de Fe(II); en el presente caso, la misión de los iones oxalato es en parte al menos favorecer la reacción (2), en virtud de la mayor estabilidad de los complejos de Fe(III) con oxalato respecto de los complejos de Fe(II).

Las mediciones a pH constante no aportan información sobre la naturaleza de las especies involucradas en las reacciones (1) a (3); en principio, ya los resultados experimentales previos indican que sobre la superficie de la magnetita una fracción alta de los grupos hidróxido superficiales ha sido reemplazada por iones oxalato o hidrógeno oxalato:



En apoyo de ésto, se dispone de las mediciones de movilidades electroforéticas en presencia de oxalato^{1,2} y los resultados en el sistema análogo magnetita-EDTA⁶. También los iones Fe(II) están fuertemente complejados, pero a pH constante y concentración de ácido oxálico constante cualquiera de las especies existentes puede ser la que interviene en (1). Para resolver ésto se realizaron mediciones en función del pH y en función de la concentración de ácido oxálico. Los resultados se muestran en las Figuras 2 y 3.

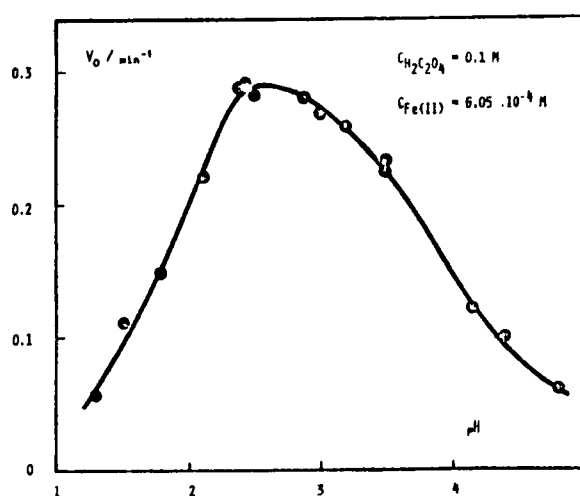


Figura 2.- Velocidad inicial de disolución vs. pH.

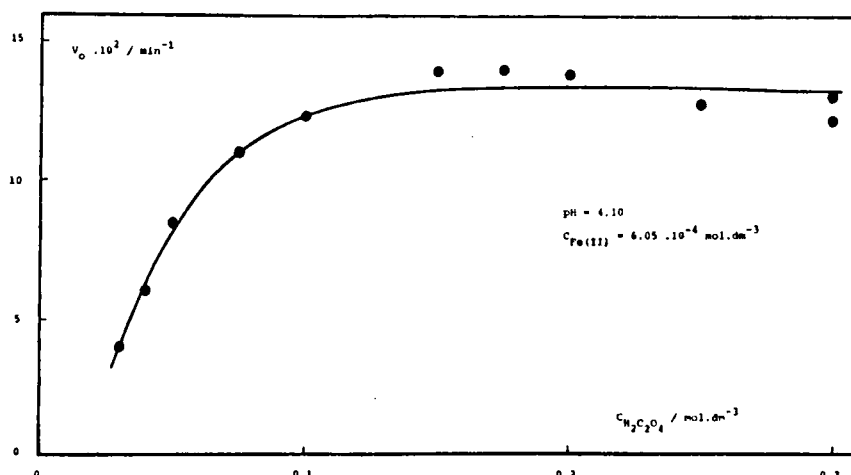
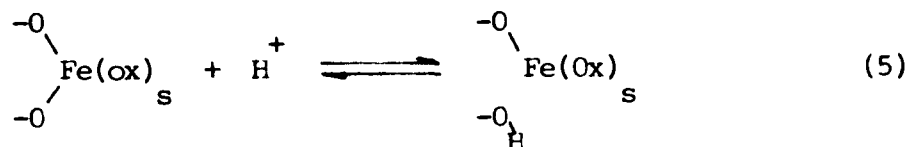


Figura 3.- Velocidad inicial de disolución vs. concentración de $H_2C_2O_4$.

La dependencia de la velocidad con la concentración de ácido oxálico a pH constante no puede deberse al equilibrio de adsorción de oxalato, ya que a las altas concentraciones de oxalato empleadas la superficie está completamente cubierta por estos iones. Únicamente podría aceptarse alguna desviación a las concentraciones más bajas. Se puede lograr un ajuste razonable de los resultados de la Figura 3 suponiendo que la especie electroactiva es el $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$. La identificación de esta especie es coherente con el mecanismo propuesto: el pre-equilibrio de adsorción es desfavorable, ya que debe adsorberse una especie negativa sobre una superficie negativa, pero se optimiza la velocidad del proceso de transferencia de electrones en virtud de que la energía de Gibbs del proceso (2) debe ser más negativa cuanto más complejo se encuentre el ion Fe(II).

Una vez identificada la especie electroactiva, se puede determinar que la velocidad es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de protones, dependencia bastante frecuente que ha sido motivo de

interpretaciones diversas. En concordancia con las ideas de Stumm⁸, nosotros creemos que la misma refleja la necesidad de disponer de protones para reemplazar al ion Fe(II) que se va de la esfera de un ion Óxido. En una adsorción de protones sobre este tipo de sitios, ecuación (5):



es razonable esperar un comportamiento de tipo Freundlich,⁹ lo que explicaría nuestros resultados: nótese que ya Valverde y Wagner consideraron el problema de la existencia de distintos tipos de sitios superficiales, con diversas reactividades; los sitios indicados en la ecuación (5) serían los que corresponden a los sitios "semicristalinos"¹⁰ ("kinks"), y éstos serían los sitios involucrados en el proceso (1).

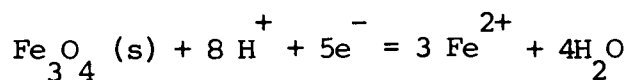
- 1.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich H.A. y Maroto, A.J.G., XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba (1982).
- 2.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich H.A. y Maroto, A.J.G., Inorg. Chem. 22, 2224 (1983).
- 3.- Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A. Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 (1981).
- 4.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J.C.S. Dalton Trans. 1649 (1982).
- 5.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Morando, P.J., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata (1983).
- 6.- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata (1983).
- 7.- Bruyere, V.I.E. y Blesa, M.A., Resultados no publicados.
- 8.- Grauer, R. y Stumm, W., Colloid & Polym. Sci. 260, 959 (1982).
- 9.- Valverde, N. y Wagner, C., Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 80, 330 (1976).
- 10.- Valverde, N., Conferencia QR (en prensa).

14. LA NATURALEZA DE LOS SITIOS REACTIVOS EN LA DISOLUCION DE
OXIDOS METALICOS POR AGENTES QUELATOS ACIDOS EN SOLUCION
ACUOSA.

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

Introducción

Se ha demostrado en trabajos previos que muchas veces los únicos caminos adecuados para disolver óxidos con velocidad razonable implican procesos oxidativos o reductivos. En particular, la disolución reductiva de la magnetita está bien establecida:¹⁻³



En el presente trabajo se discute la información sobre la naturaleza de los sitios de reacción obtenida mediante estudios cinéticos de la disolución de magnetita en ácidos oxálico, nitrilotriacético y etilendiamina tetraacético.

Parte experimental

Se usó magnetita sintética preparada según la referencia 4, que está constituida por partículas cubo-octaédricas de 0,7 μm de arista. Para los experimentos cinéticos, se determinó la velocidad de consumo de ácido a pH constante, y/o la velocidad de incorporación de Fe(II) + Fe(III) a la solución, usando una técnica espectrofotométrica con ácido tioglicólico en medio alcalino.

Resultados y discusión

Se ha demostrado en trabajos previos que la adsorción de ácidos policarboxílicos sobre magnetita es esencialmente un proceso de complejación química de los cationes superficiales. La Figura 1 compara la afini-

dad química del EDTA por la magnetita obtenida de los estudios de adsorción⁵, con el cambio de energía de Gibbs que acompaña a la disolución de magnetita; ambas afinidades están presentadas en función del pH. El parecido demuestra la estrecha relación entre las magnitudes termodinámicas de ambos procesos. El análisis de los espectros infrarrojos de hematita⁶ equilibrada con ácidos carboxílicos ofrece conclusiones similares. El análisis detallado de estos procesos adsorptivos demuestra que los mismos deben considerarse pre-equilibrios rápidos en el mecanismo de disolución. En presencia de Fe(II), la velocidad de disolución resulta ser directamente proporcional a la concentración de Fe(II), indicando control cinético por el proceso de transferencia electrónica. Esto se cumple en todo el intervalo de pH 2-6, aunque la velocidad es fuerte función del pH. La dependencia con el pH se debe a la superposición de varios efectos: (a) La influencia del pH sobre la especiación de los iones complejos en solución; (b) La influencia del pH sobre el pre-equilibrio de adsorción; (c) La influencia del pH sobre la concentración de sitios reactivos.

En los casos mas favorables las dos primeras dependencias pueden ser separadas de la dependencia observada, permitiendo evaluar la influencia del pH sobre la concentración de sitios reactivos. Esto se muestra en la Figura 2 para los ácidos (3) oxálico y nitrilotriacético; la concentración de sitios aumenta en el primer caso con la raíz cuadrada, y en el segundo con la primera potencia de la concentración de protones. Esto sugiere que los protones se adsorben en aproximación cercana a los sitios semicristalinos ("kinks"), en un proceso descrito por una isoterma de tipo Freundlich. Los sitios semicristalinos reactivos pueden visualizarse como Fe(III) expuestos, parcialmente complejados (hacia la solución), y unidos a la matriz del sólido por puentes oxo protonados (o puentes hidroxos). Estos sitios superficiales se disuelven (son transferidos a la fase solución) cuando un ion Fe(II) complejado se adsorbe en el plano de Stern adyacente al sitio, y se transfiere un electrón de un centro metálico al otro. La energía de adsorción puede estimarse como $Ze\psi_\beta$, donde Z es la carga de ion adsorbido y ψ_β es el potencial en el plano de Stern. Esta energía reemplaza al término de trabajo usual que aparece en los procesos homogéneos de transferencia electrónica. La velocidad de transferencia

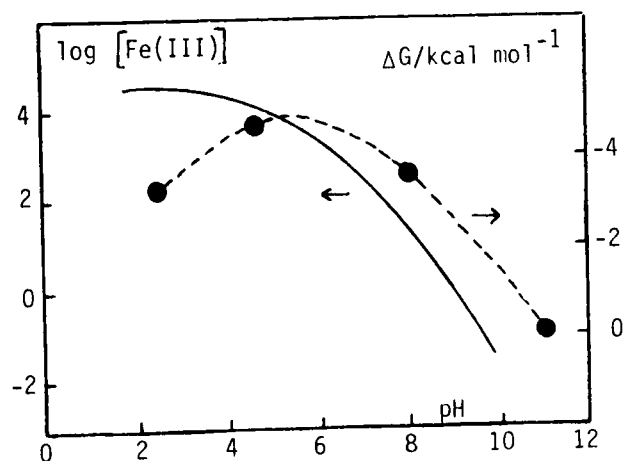


Figura 1.- Energía de adsorción de Gibbs (o) y solubilidad (hipotética) para el sistema magnetita/EDTA (0,1M).

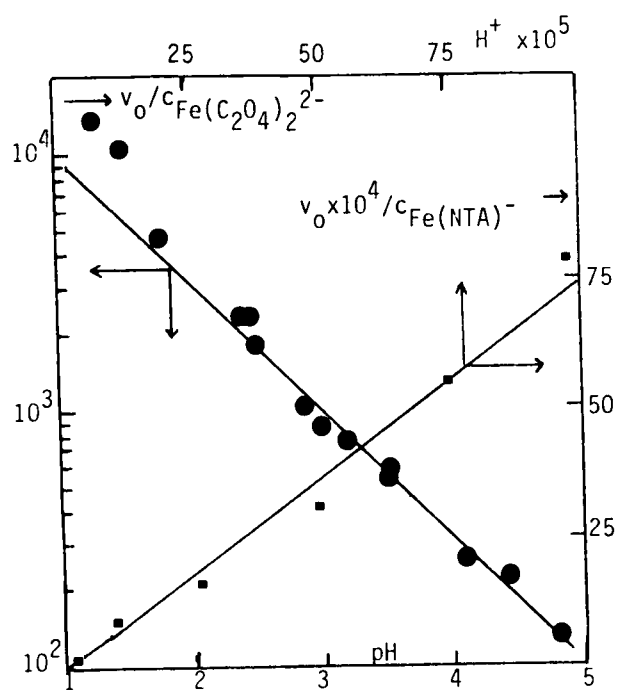


Figura 2.- Dependencia con el pH de la velocidad originada en los cambios de la concentración de sitios activos.

electrónica está fuertemente afectada por los estados de protonación y complejación de los centros metálicos involucrados (teoría de Marcus-Hush). La velocidad óptima se alcanza cuando: (a) se requieren energías de reorganización mínimas, tanto para la primera esfera de coordinación como para la esfera de hidratación de los iones reactantes, y (b) se alcanza un valor máximo en $(-\Delta G^\ddagger)$ para la transferencia electrónica. En el caso de disolución por ácido oxálico, estas consideraciones favorecen los sitios semicristalinos protonados descritos mas arriba, y al ion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ como reductor, en buen acuerdo con los resultados experimentales.

Agradecimientos: A E.B. Borghi, E.C. Baumgartner, M. del V. Hidalgo, H. Marinovich y A.E. Regazzoni, que participaron en diversas etapas de este trabajo.

- 1.- J.W. Diggle, en "Oxides y Oxide Films", J.W. Diggle, Ed. Vol. 2, Ch. 4, Marcel Dekker, New York, 1974.
- 2.- M.G. Segal y R.M. Sellers.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78 (1982) p. 1149.
- 3.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, H.A. Marinovich y A.J.G. Maroto.; Inorg. Chem. 22 (1983) p 2224.
- 4.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.; J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (1981) p. 1489.
- 5.- M.A. Blesa, E.B. Borghi, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni.; J. Colloid Interface Sci. 98 (1984) p. 295.
- 6.- M. Perec y M.A. Blesa.; resultados no publicados.

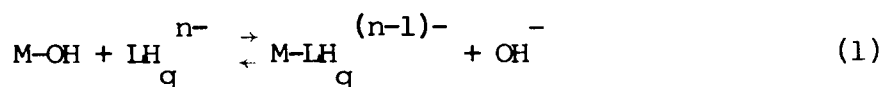
15. MODELO DE LA ADSORCIÓN QUÍMICA DE ANIONES DE ÁCIDOS DÉBILES POR ÓXIDOS METÁLICOS.

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

Introducción

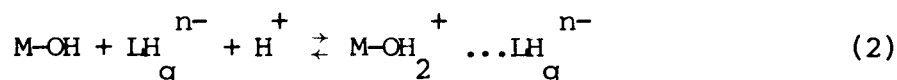
La interacción entre aniones y óxidos metálicos en suspensión acuosa es fuertemente dependiente del pH del medio; este parámetro no sólo determina el grado de la disociación del ácido débil, sino que también controla la magnitud de la carga superficial. Las isotermas de adsorción de aniones de ácidos monopróticos presentan máximos a valores de pH próximos a pK_a , mientras que cuando se trata de aniones de ácidos polipróticos, estos muestran, por lo general, cambios marcados de pendiente en las proximidades de cada pK_a . Esta dependencia con el pH es interpretada como el resultado de cambios con el pH de los términos que determinan el valor de ΔG_{ads} .

Los modelos de intercambio de ligandos¹⁻⁵ sostienen que la adsorción tiene lugar por el reemplazo de un grupo $-OH$, o $-OH_2^+$, por el anión. Este proceso puede ilustrarse con la siguiente ecuación:



Hingston y otros^{1,2} propusieron que la especie aniónica de mayor carga y el ácido no disociado no pueden ser adsorbidos individualmente; para que la adsorción ocurra, ambas especies (el anión y el ácido conjugado) deben estar presentes en la solución. Según estos autores, la variación de $\Delta G_{quím}$ con el pH determina las tendencias observadas. El efecto que la adsorción tiene sobre las propiedades de la interfaz fue analizado por Stumm³⁻⁵. Sin embargo, la estructura de la doble capa eléctrica que se aceptó en esta serie de trabajos es sobresimplificada; en el modelo de Stumm la carga superficial es balanceada por la carga de la capa difusa ($\sigma_s = -\sigma_d$).

Otros modelos aceptan que la ubicación de los aniones adsorbidos (los aniones son las únicas especies adsorbibles además del H^+) es el plano de Stern ^{6,7}. Davis y Leckie ⁷ sugirieron que la adsorción de aniones está acompañada por la creación de carga positiva sobre la superficie para dar lugar a la formación de pares iónicos superficiales (Ec.2)



Mientras que el esquema de la doble capa difusa es en realidad una descripción de la interfaz muy simplificada, es evidente que la reacción 2 puede proseguir con pérdida de agua para dar la especie superficial $M-LH_q^{(n-1)-}$. El modelo que se propone en este trabajo permite compatibilizar los conceptos del modelo de intercambio de ligandos con los modelos más completos de la interfaz óxido/solución.

La estructura de la interfaz óxido/solución

Los modelos corrientes ⁷⁻⁹ describen a la interfaz óxido/solución en base a la distribución de carga y potencial en tres planos principales: superficial, de Stern y de Gouy-Chapman. Estos están caracterizados por las magnitudes $\sigma_o, \psi_o; \sigma_\beta, \psi_\beta; \sigma_d, \psi_d$, que se relacionan entre si a través de las relaciones carga-potencial:

$$\psi_o - \psi_\beta = \sigma_o / C_1 \quad (3)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d / C_2 \quad (4)$$

tal que

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (5)$$

En las Ecs. 3 y 4, C_1 y C_2 son las capacidades integrales (que son constantes ¹⁰) de las capas interna y externa de Helmholtz, respectivamente.

La densidad de carga en el plano δ se calcula con la ecuación:

$$\sigma_d = - 11.74 C^{1/2} \sinh (e\psi_d/2kT) \quad (6)$$

con σ_d en $\mu C \text{ cm}^{-2}$, para H_2O a $25^\circ C$ y C en mol dm^{-3} .

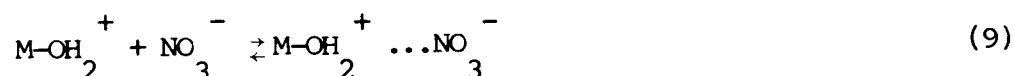
Las magnitudes σ_o y σ_β dependen de las propiedades disociativas y coordinativas de los sitios superficiales M-OH, y están determinadas por el balance de las especies superficiales, distribuidas en N_s sitios totales, que contribuyen a la carga de los planos superficial y de Stern. Las propiedades ácido-base de los grupos M-OH se representan en las Ecs. 7 y 8. La interacción entre los sitios cargados y los iones del electrolito indiferente (que se adsorben específicamente en el plano β para formar pares iónicos superficiales) se ejemplifica en las Ecs. 9 y 10.



$$K_{a1}^{int} = \{M-OH\} [H^+] \{M-OH_2^+\}^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (7')$$



$$K_{a2}^{int} = \{M-O^-\} [H^+] \{M-OH\}^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (8')$$



$$K_{NO_3^-}^{int} = \{M-OH_2^+ \dots NO_3^-\} \{M-OH_2^+\}^{-1} [NO_3^-]^{-1} \exp(-e\psi_\beta/kT) \quad (9')$$



$$K_{K^+}^{int} = \{M-O^- \dots K^+\} \{M-O^-\}^{-1} [K^+]^{-1} \exp(e\psi_\beta/kT) \quad (10')$$

En estas ecuaciones, $\{ \}$ representa el número de sitios de cada especie por unidad de área.

Modelo de Adsorción de Acido Bórico

La interacción de ácido bórico con óxidos metálicos en suspensión presenta características muy particulares¹¹; los valores del pH del punto isoeléctrico (iep) y del punto de carga cero (pzc) obtenido por titulaciones potenciométricas se desplazan en el mismo sentido y permanecen iguales en todo el intervalo de concentración estudiado (Fig.1). Estas características hacen que la adsorción en el sistema óxido/solución de ácido bórico permita poner a prueba los distintos modelos de adsorción de aniones.

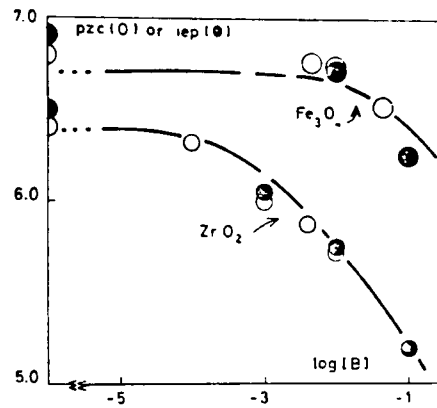
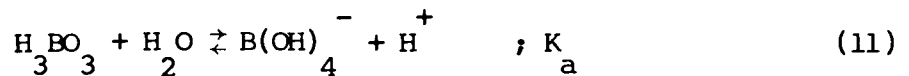
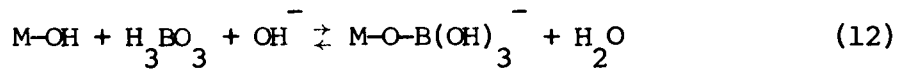


FIGURA 1

El ácido bórico es un ácido de Lewis, cuya acidez está dada por su capacidad de combinación con iones OH^- (Ec.11)



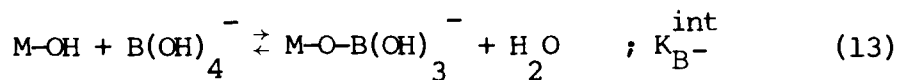
La reacción entre la superficie del óxido y el ácido bórico debe, por lo tanto, consumir iones OH^- para formar especies borato superficiales (Ec.12).



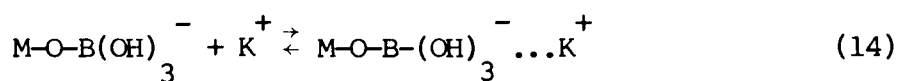
$$K_B^{\text{int}} = K_w^{-1} C_B^{-1} \{ \text{M-O-B}(\text{OH})_3^- \} ([\text{H}^+] + K_a) \{ \text{M-OH} \}^{-1} \exp(-e\psi_o/kT) \quad (12')$$

En la Ec. 12' C_B es la concentración total de boro en equilibrio. Al introducir C_B en la Ec. 12' se acepta que la constante del equilibrio 13

es igual a $K_B^{int} K_w / K_a$.



El exceso de carga superficial negativa causado por la adsorción de ácido bórico debe ser balanceado, al menos parcialmente, por la adsorción de contraiones en el plano de Stern. Este proceso, ejemplificado por la Ec. 14, es análogo a la formación de pares iónicos superficiales entre sitios cargados y los iones del electrolito indiferente (Ecs. 9 y 10).



$$K_{BK}^{int} = \{M-O-B(OH)_3^- \dots K^+\} \{M-O-B(OH)_3^-\}^{-1} [K^+]^{-1} \exp(e\psi_\beta/kT) \quad (14')$$

La suma de todas las especies borato superficiales determina la densidad de adsorción de boro por el óxido, Γ_B (Ec.15).

$$\Gamma_B = N_a^{-1} K_B^{int} K_w C_B ([H^+] + K_a)^{-1} \{M-OH\} \exp(e\psi_o/kT) \left\{ 1 + K_{BK}^{int} [K^+] \exp(-e\psi_\beta/kT) \right\} \quad (15)$$

Por último las especies borato superficiales deben ser incluidas en el balance de sitios N_s , y en las expresiones de σ_o y σ_β .

$$N_s = \{M-OH\} + \{M-OH_2^+\} + \{M-OH_2^+ \dots NO_3^-\} + \{M-O^-\} + \{M-O^-\dots K^+\} + \{M-O-B(OH)_3^-\} + \{M-O-B(OH)_3^-\dots K^+\} \quad (16)$$

$$\sigma_o = e(\{M-OH_2^+\} + \{M-OH_2^+ \dots NO_3^-\} - \{M-O^-\} - \{M-O^-\dots K^+\} - \{M-O-B(OH)_3^-\} - \{M-O-B(OH)_3^-\dots K^+\}) \quad (17)$$

$$\sigma_\beta = e(\{M-O^-\dots K^+\} + \{M-O-B(OH)_3^-\dots K^+\} - \{M-OH_2^+ \dots NO_3^-\}) \quad (18)$$

La Adsorción de Acido Bórico Sobre magnetita y dióxido de circonio

El sistema formado por las Ecs. 3, 4, 5, 6, 16, 17 y 18 permite, si se conocen los valores de las constantes de los equilibrios superficiales, calcular la distribución de las especies superficiales en función del pH, y modelar el efecto de la adsorción sobre la distribución de carga y potencial. Este sistema de ecuaciones permite, también, demostrar que el pH del pzc es igual al pH del iep, y que la concentración de protones cuando $\sigma_o = \sigma_\beta = \sigma_d = 0$ es igual a:

$$[H^+]_{pzc}^2 = K_{a1}^{int} K_{a2}^{int} + K_{a1}^{int} K_B^{int} K_w C_B ([H^+]_{pzc} + K_a)^{-1} [H^+]_{pzc} \quad (19)$$

En la deducción de la Ec. 19 se supuso que K_{BK}^{int} es igual a $K_{NO_3^-}^{int} = K_{K^+}^{int}$ (esta última igualdad implica que los iones NO_3^- y K^+ se adsorben con la misma intensidad^{9,12}). La igualdad $K^{int} = K_{K^+}^{int}$ indica que el ion K^+ no hace distinción entre los sitios de carga negativa; ésto es altamente probable, ya que el mecanismo de la adsorción de K^+ es por formación de pares iónicos y este debe ser independiente de la naturaleza química de la especie superficial cargada. El valor de K_{BK}^{int} que resulta de esta suposición muestra que los sitios borato superficiales se encuentran en su mayoría en la forma $M-O-B-(OH)_3^- \dots K^+$ ¹².

Las Figuras. 2 y 3 muestran que $[H^+]_{pzc}^2$ es, razonablemente, una función lineal de C_B . Estas presentan los datos experimentales que corresponden a Fe_3O_4 y ZrO_2 ¹¹, respectivamente; a estos valores de pH se cumple, $[H^+]_{pzc} \gg K_a$. Aceptando que la adsorción de ácido bórico no altera los valores de las constantes y empleando los valores publicados previamente¹², de las Figs. 2 y 3 se obtienen $K_B^{int}(Fe_3O_4) = 3.5 \times 10^6$ y $K_B^{int}(ZrO_2) = 5.5 \times 10^8$.

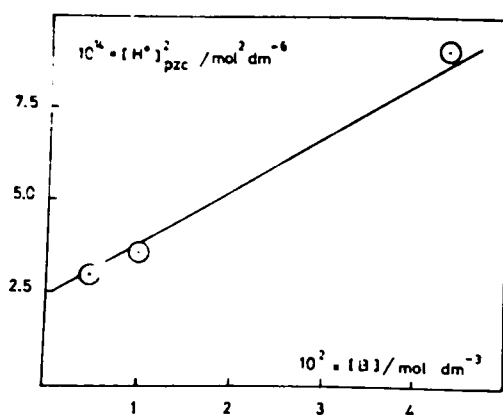


Figura 2.- Variación del cuadrado de la concentración de protones en el punto de carga cero de Fe_3O_4 en función de la concentración de H_3BO_3 en equilibrio. $T = 25^\circ\text{C}$.

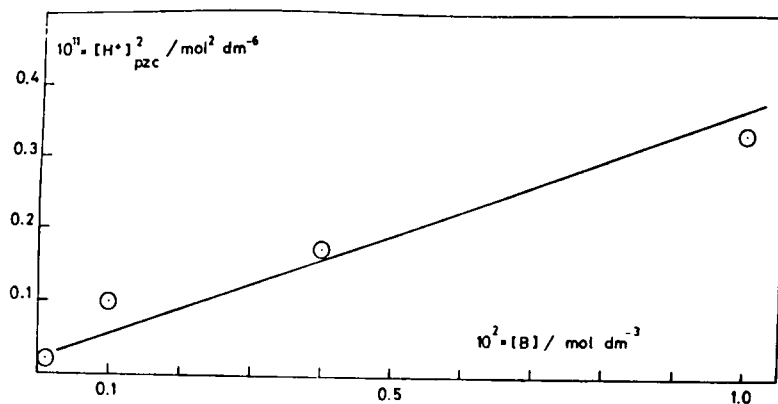


Figura 3.- Variación del cuadrado de la concentración de protones en el punto de carga cero de ZnO en función de la concentración de H_3BO_3 en equilibrio. $T = 25^\circ\text{C}$.

La dependencia esperada de la densidad de adsorción de ácido bórico sobre Fe_2O_3 y ZrO_2 con el pH se muestra en la Fig. 4 para $I = 0.1 \text{ M}$, $C_B = 10^{-3} \text{ M}$ y $t = 25 \text{ C}$. Las curvas Γ_B vs pH presentan un máximo a $\text{pH} \sim 9$. Este resulta del incremento de la contribución electrostática, que se opone a la adsorción, al valor de ΔG_{ads} , y de la variación del equilibrio 12 con el pH.

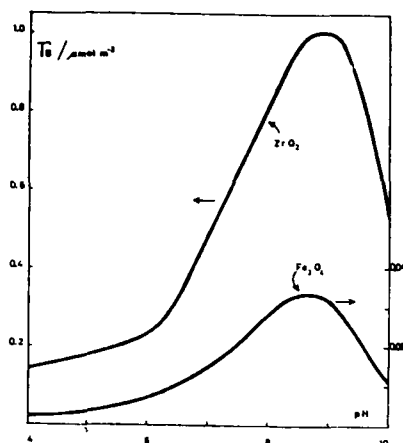


Figura 4.- Variación de la densidad de adsorción de H_3BO_3 sobre Fe_2O_3 y ZrO_2 en función del pH $T = 25 \text{ C}$, $(\text{H}_3\text{BO}_3) = 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0.1 \text{ M}$. Las curvas fueron calculadas usando los valores de k_B obtenidos de las Fig. 2 y 3, y los parámetros publicados en la Ref. 12.

Si bien la dependencia de Γ_B con el pH mostrada en la Fig. 4 no es directamente comparable con datos de bibliografía para la adsorción de ácido bórico sobre otros óxidos y muestras de suelos¹³⁻¹⁶ (las curvas presentadas en las Refs. 13-16 corresponden a concentración inicial de ácido bórico constante), la similitud que se observa indica la aplicabilidad del modelo.

En principio, estas ideas pueden ser aplicadas al caso de aniones policarboxílicos. En este caso, la adsorción dará lugar a la formación de distintas especies superficiales que deberán ser tenidas en cuenta en las expresiones de N_s , σ_o y σ_β , y el modelo deberá predecir el consumo de protones durante la adsorción. Para el caso mas simple, adsorción de un anión de un ácido monoprótico, el modelo no predice variaciones de iep y pzc, e indica que una disminución neta de σ_o debe observarse como consecuencia del reemplazo de grupos $-\text{OH}_2^+$ por el anión.

*. Debe advertirse que éste es el valor real de densidad de carga superficial, y no el valor que se determina por titulaciones potenciométricas.

- 1.- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P., Nature, 215, 1459 (1967).
- 2.- Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P., J. Soil Sci., 23, 177 (1972).
3. Stumm, W., Kummert, R. y Sigg, L., Croat. Chem. acta, 53, 291 (1980).
- 4.- Hohl, H., Sigg, L. y Stumm, W., Adv. Chem. Ser., 189, 1 (1980).
- 5.- Sigg, L. y Stumm, W., Colloid Surfaces, 2, 101 (1981)
- 6.- Bowden, J.W., Posner, A.M. y Quirk, J.P., Aust. J. Soil Res., 15, 121 (1977).
- 7.- Davis, J.A. y Leckie, J.O.; J. Colloid Interface Sci., 74, 32 (1980).
- 8.- Yates, D.E., Levine, S. y Healy T.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 1807 (1974).
- 9.- Davis, J.A., James, R.O. y Leckie, J.O., J. Colloid Interface Sci., 63, 480 (1978).
- 10.- Smit, W. y Holten, C.L.M.; J. Colloid Interface Sci., 78, 1 (1980).

- 11.-Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.; XV Reunión de la Asociación Química Argentina., Tucumán, septiembre (1980).
- 12.-Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.; J. Colloid Interface Sci., 91, 560 (1983).
- 13.-Choi, W.W. y Chen, K.Y.; Environ. Sci. Tech., 13, 189 (1979).
- 14.-Sims, J.R. y Bingham, F.T.; Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 31 728 (1967).
- 15.-Sims, J.R. y Bingham, F.T.; Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, 364 (1968).
- 16.-Keren, R.; Gast, R.G. y Bar-Yosef, B.; Soil Sci. Soc. Am.J. 45 45 (1981).

E.H. Rueda*, M.A. Blesa y R.L. Grassi*.

Introducción

Este trabajo tiene por objeto investigar la interacción del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) con una dispersión de goetita (α -FeO.OH). La adsorción de EDTA y disolución simultánea del sólido se determinaron en función del pH, la concentración del ligando y la temperatura.

Métodos

El α -FeO.OH fue sintetizado en el laboratorio siguiendo la técnica de Atkinson (1) y (2), a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y NaOH hasta obtener una relación OH/Fe de 1,5.

Las medidas de movilidades electroforéticas de las suspensiones de goetita se determinaron a 25 °C con un Cytopherometer Carl Zeiss. Dichas medidas fueron obtenidas como una función del pH en ausencia y en presencia de EDTA, a una fuerza iónica constante de 10^{-3} moles. dm^{-3} por adición de KNO_3 .

Los ajustes de pH de las soluciones preparadas para la determinación de movilidades electroforéticas se realizaron en un pH-metro Orion Research Ionalizer/901.

Las suspensiones se dejaron equilibrar por espacio de 24 horas y el pH de las mismas fue determinado antes de las mediciones electroforéticas.

* U.N.S. Lab. Química General e Inorgánica.

La densidad de carga superficial en función del pH de las suspensiones se determinó a partir de titulaciones potenciométricas usando la técnica de titulación rápida (3) a concentraciones 10^{-1} y 10^{-2} moles. dm^{-3} de KNO_3 en ausencia y en presencia de EDTA. Las medidas se realizaron con un titulador Mettler D.K.10.

Las medidas de adsorción se llevaron a cabo poniendo en contacto 300 mg de óxido con 25 cm^3 de solución de EDTA de concentración conocida durante 48 horas, con períodos regulares de agitación y a distintos valores de pH, manteniendo la temperatura a 30 °C. Se hicieron medidas a 50 °C con la finalidad de establecer el efecto de la temperatura sobre la adsorción.

La concentración de EDTA en el sobrenadante fue determinada por el método de Cherney y colaboradores (4) basado en la medición de absorbancia del complejo Cr-EDTA, eliminando previamente el Fe disuelto en las muestras para evitar su interferencia en la formación del complejo.

Se determinó también en los mismos sobrenadantes la concentración de especies férricas disueltas usando para ello la determinación espectrofotométrica del complejo ion férrico-tiocianato en medio ácido; la presencia de EDTA en medio ácido no interfiere con el análisis (5).

Resultados

La goetita obtenida fue caracterizada por difracción de rayos X y microscopía electrónica. Se presenta en forma acicular con un tamaño irregular de partículas y con un área superficial determinada por el método BET de 68 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Se pudo comprobar que la carga superficial se desplaza hacia valores más positivos cuando el EDTA está presente, lo que produce un cambio en el punto de carga cero hacia valores más elevados de pH; de 8,6 en ausencia de ligandos asciende a pH 11 cuando el EDTA está presente.

Los datos de movilidades electroforéticas de α -FeO.OH en función del pH muestran cómo el agente quelante altera considerablemente la movilidad del sol en medio ácido y cómo dicho efecto disminuye a medida que el pH va aumentando. Ya a pH 10 los valores obtenidos en presencia de EDTA coinciden con los registrados cuando el ligando está ausente.

Las isotermas de adsorción en las que se determinan moles de EDTA absorbidos. m^{-2} en función de la concentración de equilibrio de EDTA indican, que el proceso de adsorción es máximo a pH muy bajos, decreciendo a medida que el pH aumenta, hasta hacerse prácticamente nulo a pH 10. Estos datos son coincidentes con los que ha suministrado Matijevic y Rubio para β -FeO.OH.(6).

La temperatura provoca un decrecimiento en la adsorción si bien no se observan variaciones en su comportamiento general con el pH.

A partir de los datos de adsorción pudo ser calculada la energía libre de adsorción, ΔG_{ads}^0 , observándose que disminuye a medida que crece el pH.

Los niveles de especies férricas obtenidas en disolución luego de dejar equilibrar las muestras por 48 horas, indican que la disolución depende del pH y de la cantidad de EDTA presente en la solución; los máximos niveles de Fe^{3+} se obtienen entre pH 8-12. Se pudo comprobar también que el aumento de la temperatura acrecienta la disolución.

Discusión

Es indudable que el pH juega un papel muy decisivo en los procesos de adsorción, ya que la variación del mismo produce cambios tanto en la carga superficial como en las especies de EDTA en solución. A valores bajos de pH el quelante produce una reducción de la carga positiva del óxido causando incluso su inversión, si se encuentra presente en suficiente cantidad. Esto puede inferirse a partir de los cambios provocados

en las medidas de movilidades electroforéticas en base a las cuales se calcularon el número de moléculas de ligandos quelantes adsorbidos en el plano en el punto de carga cero. Para este propósito los potenciales fueron calculados a partir del tratamiento de Wiersema y colaboradores (7). El número de especies cargadas por unidad de área se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$N_{\zeta} = (2nDkT/C \pi)^{1/2} \sinh (Ze\psi_{\zeta}/2kT)$$

La cantidad de carga neutralizada por el EDTA fue así calculada a partir de los puntos isoeléctricos a pH 6,8 y 5,35 que corresponden a los sistemas que contienen EDTA a concentraciones de 10^{-5} y 10^{-4} moles dm^{-3} respectivamente. Los parámetros de adsorción electrocinéticos son de menor magnitud que los obtenidos por métodos analíticos, lo cual puede atribuirse en parte a la diferente situación que se presenta en la interfaz y en la solución. Un aumento de la protonación en la interfaz podría ocasionar que un mayor número de especies de EDTA sin carga se coordinaran a los iones férricos superficiales. Podría también tener importancia la adsorción de EDTA a través de un mecanismo de intercambio con iones OH^- , sobre todo en las proximidades del p.i.e. (8-10).

La disolución de Fe depende de la capacidad de complejación con el quelante; la especie EDTA^{-4} compleja al metal muy fuertemente ($\log K = 25,1$) pero esta propiedad decrece a medida que las especies protonadas van aumentando, (11), o sea que la máxima extracción corresponde al rango de pH donde las especies EDTA^{-3} y EDTA^{-4} son las predominantes.

- 1.- Atkinson, T.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P., J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2371 (1968).
- 2.- Rochester, C.H. y Tophen, S.A., J.C.S. Faraday I, 75, 591, (1979).
- 3.- Breeuwsma, A., Ph.D. Diss Wageningen. Nederland, (1973).

- 4.- Cherney, P.J., Crafts, B., Hagermoser, H.H., Boule, A.J., Harbin, R. y Zak, B. , Anal. Chem. 26,1806 (1954).
- 5.- Hsu, Pa Ho, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31, 353, (1967).
- 6.- Rubio, J., Matijevic, E., J. Colloid Int. Sci. 68, 408, (1979).
- 7.- Wiersema, P.H., Loeb, A.L. y Overbeek, J., J. Th. G., J. Colloid Int. Sci. 22, 78 (1966).
- 8.- Parfitt, R.L. y Smart, R. St., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 173, 796, (1977).
- 9.- Parfitt, R.L. Farmer, V.C. y Russel, J.D., J. Soil Sci. 28, 29, (1977).
- 10.-Parfitt, R.L. y Russell, J.D., J. Soil Sci. 28, 297 (1977).
- 11.-Martell, A.E., "Stability Constants of Metal ion Complexes" Supplement N^o 1. The Chemical Society, London, (1971).

17. MECANISMO DE DISOLUCION DE LA MAGNETITA POR SOLUCIONES ACUOSAS DE HIERRO (II) EN PRESENCIA DE ACIDO NITRILOTRIACETICO.

E. Baumgartner, M.A. Blesa, M.del V. Hidalgo y A.J.G. Maroto.

Introducción

El ácido nitrilotriacético (NTA) es un complejante tridentado que reúne los requisitos termodinámicos para disolver la magnetita en el intervalo de pH 3-5. Sin embargo, en tales condiciones no se observa un aumento apreciable de la concentración de hierro en tiempos razonables. En cambio, al introducir Fe(II) al sistema, la disolución ocurre con rapidez. Esto no es sorprendente, ya que se sabe que algunos agentes reductores son muy eficaces para disolver los óxidos férricos¹, tal es el caso del electrón solvatado y del ión V(Pic)^{-1 2,3}. Son muy efectivos también⁴ agentes reductores y a la vez complejantes como el ácido tioglicólico. El ión ferroso es muy efectivo, pues no se consume y por lo tanto actúa como catalizador^{1,5}. De cualquier manera, para que sea efectivo es preciso la presencia de complejantes ya sean inorgánicos⁶ ó ácidos policarboxílicos⁷ que estabilicen el estado de oxidación (III) del hierro (véase sin embargo la referencia 6).

En este trabajo se presenta un estudio cinético de la disolución de Fe₃O₄ en presencia de NTA y Fe(II).

Parte experimental

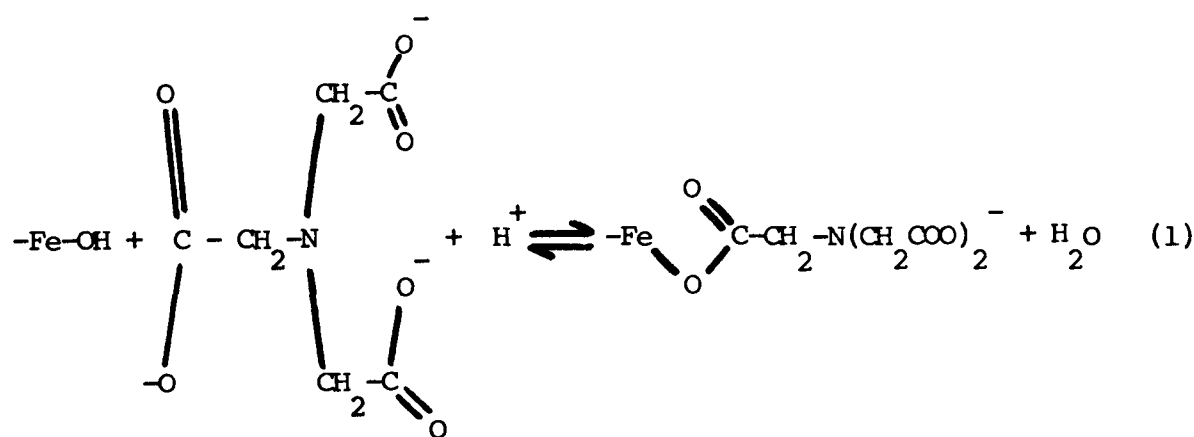
Se usaron drogas de grado analítico sin tratamiento adicional y agua bidestilada. El óxido fue sintetizado mediante un método descrito⁸ previamente y caracterizado por análisis químico, medición de área superficial, microscopía electrónica, análisis de rayos X y espectroscopía Mossbauer.

Los experimentos cinéticos fueron llevados a cabo en un reactor

de vidrio de 70 cm³, provisto de camisa termostática y cierre hermético. La magnetita se agregó como sólido finamente pulverizado sobre una solución de NTA cuidadosamente desaireada antes del agregado de Fe(II) y se mantuvo burbujeo de N₂ durante todo el curso de los experimentos. La velocidad de disolución fue seguida midiendo el volumen de ácido de concentración conocida, agregado por un pH-estato, en función del tiempo. Para encontrar la relación estequiométrica que permita calcular $dC_{Fe(T)}/dt$ se calcularon las distribuciones de las diversas especies iónicas que surgen de los equilibrios protolíticos del NTA, del Fe(II), del Fe(III), y de la complejación de Fe(II) y Fe(III) con NTA en el sistema Fe₃O₄/Fe(II), Fe(III)/NTA.

Resultados y discusión

En el presente trabajo no se ha determinado el grado de adsorción del NTA sobre la magnetita. Sin embargo, los resultados de adsorción de EDTA y ácido oxálico sugieren que a las concentraciones empleadas en este estudio la quimisorción es completa:



En realidad, el NTA puede fijarse sobre más de un ion superficial, o por más de un carboxilato a cada ion superficial. La conformación del NTA adsorbido quedará seguramente determinada por el pH y la relación [NTA]/área de magnetita por unidad de volumen. Por hallarse en el plateau de saturación, no cabe esperar dependencia de la concentración de la especie superficial -Fe(NTA) con la concentración de NTA en solución.

Es también razonable suponer que los iones Fe(II) superficiales complejados son transferidos a la fase acuosa rápidamente, por lo que la velocidad estará gobernada por la velocidad de disolución de los iones Fe (III).

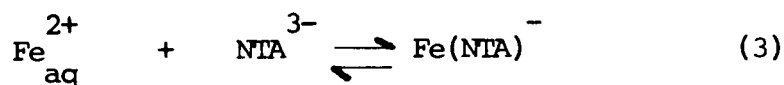
Los experimentos cinéticos condujeron a los siguientes resultados:

- a) Para $[Fe(II)] = \text{constante}$, la velocidad aumenta con $[NTA]$ de acuerdo a la dependencia de la Figura I; es de primer orden a baja $[NTA]$ y de orden cero a alta $[NTA]$.
- b) Para $[NTA]/[Fe(II)]$ constante, la velocidad aumenta en forma prácticamente lineal con concentración de Fe(II) y de NTA.
- c) La velocidad varía con el pH de acuerdo a la Figura II. Al disminuir el pH desde 6 hasta 3 la velocidad aumenta desde valores prácticamente nulos hasta $51 \text{ moles l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (área de magnetita por unidad de volumen: $1,6 \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3}$). A valores de pH menores que 3 el ácido nitrilotriacético precipita y la reacción de disolución se frena abruptamente.

Todos los resultados son compatibles con una ley cinética muy sencilla:

$$V = K \left\{ -Fe(NTA) \right\} [Fe(NTA)]_{aq}^{-} [H^{+}] \quad (2)$$

Las desviaciones de la linealidad en el caso b) se deben al equilibrio incompleto:



que es también el responsable de la dependencia de la velocidad con la concentración de NTA a Fe(II) constante (Figura I). La validez de la ecuación (2) puede verse en la Figura III donde se presentan los resultados de velocidad en función de $[Fe(NTA)^{-}]$, para área de $Fe_3O_4 = \text{constante}$ y volumen = constante. La acidez interviene a través de los equilibrios protolíticos:

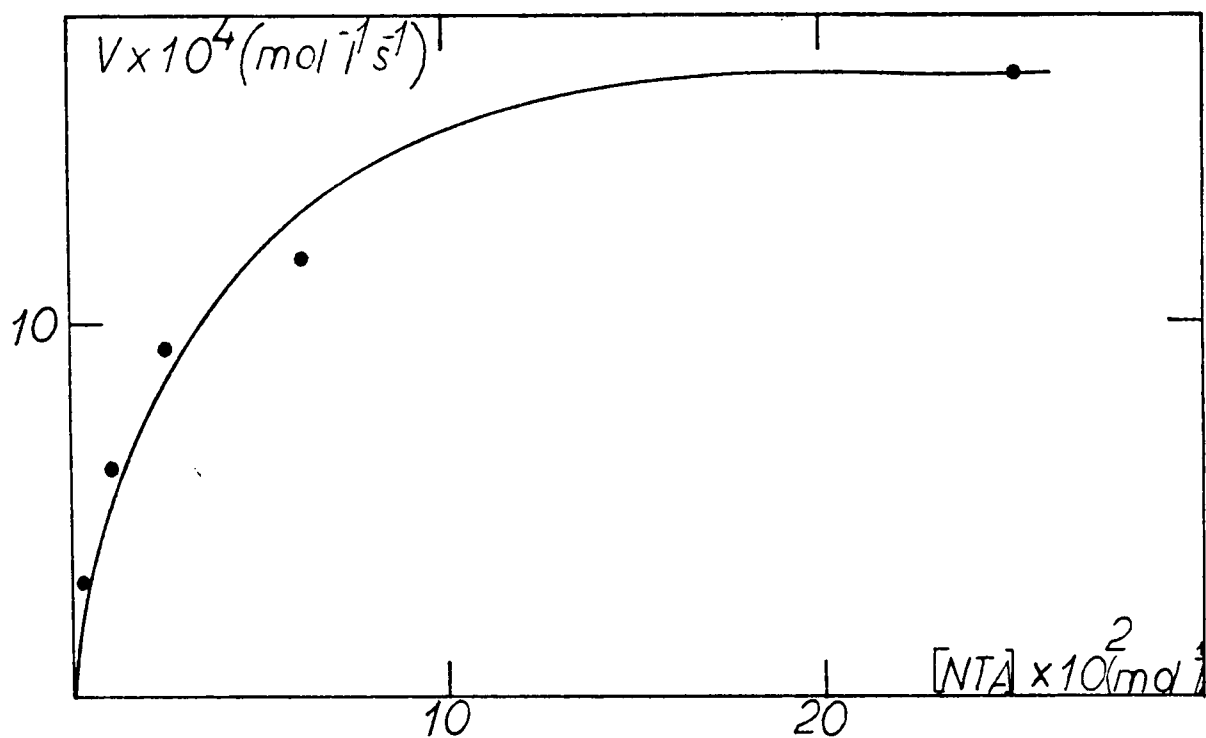


Fig. 1.- Velocidad inicial de disolución vs. concentración de ácido NTA a concentración de Fe(II) inicial constante y pH constante.

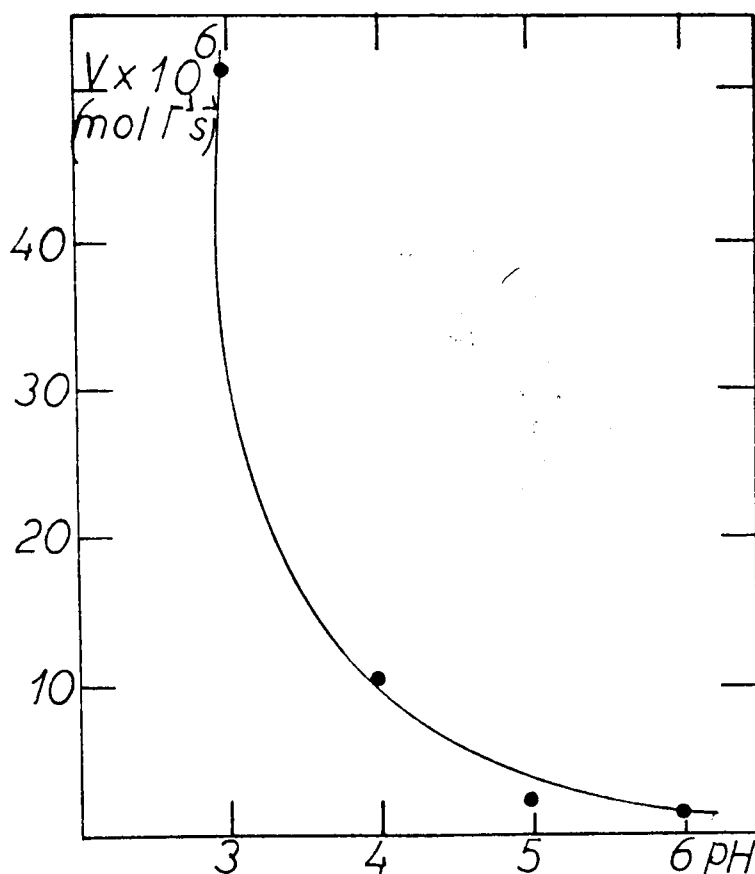


Fig. 2.- Velocidad inicial de disolución vs. pH a área superficial de Fe_3O_4 por unidad de volumen constante.

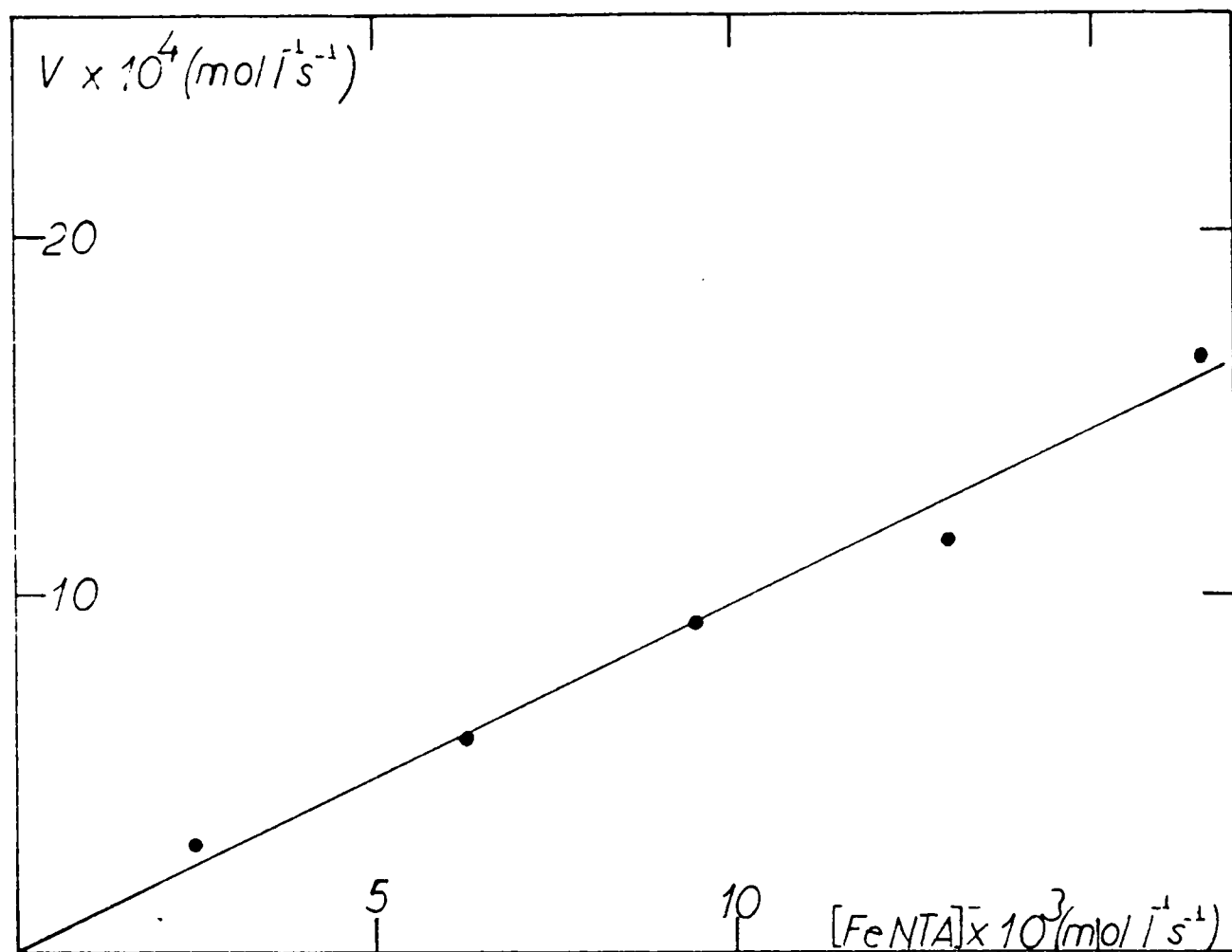
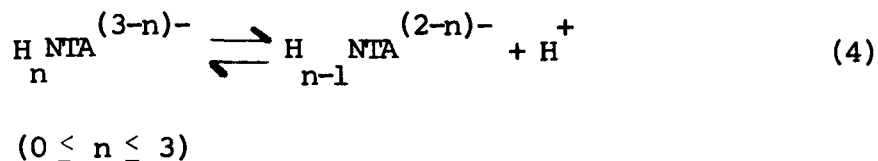
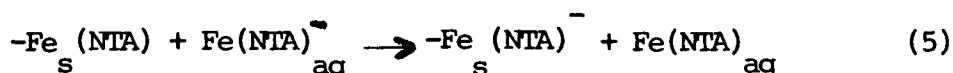


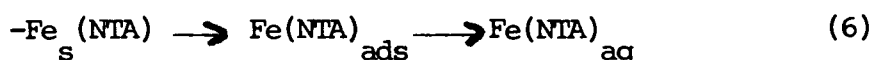
Fig. 3.- Velocidad inicial de disolución vs. concentración de $\text{Fe}(\text{NTA})^-$ a pH constante.



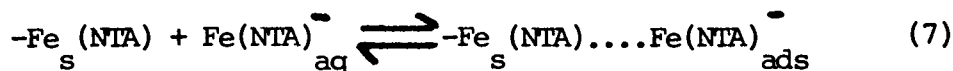
La interpretación de la ley cinética (2) sería que la etapa controlante de la velocidad es la transferencia de un electrón desde el Fe(NTA)^- al $-\text{Fe(NTA)}$:



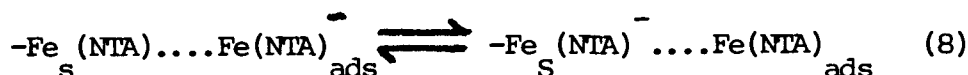
El proceso (5) es seguido por los pasos rápidos de transferencia de fase del $-\text{Fe(II)}$:



Debe esperarse que la reacción (5) ocurra por un mecanismo que involucra un preequilibrio de adsorción del complejo Fe(NTA)^- :



seguido por el proceso de transferencia de electrones



El primer orden encontrado es explicable tanto sobre la base del control difusional para la adsorción de Fe(NTA)^- , como sobre la base de un equilibrio rápido desfavorable seguido por la transferencia irreversible del electrón. Existe una serie de evidencias obtenidas en sistemas relacionados que favorecen decididamente esta última hipótesis, que es compatible con todos los resultados experimentales obtenidos hasta el presente y que por lo tanto postulamos como correcta.

La dependencia de la velocidad con el pH (ecuación 2) aún no ha

sido corroborada completamente. De cualquier manera surge que para alcanzar el estado activado es necesaria la presencia de un protón, seguramente para reemplazar al Fe(II) en su unión con el óxido residual.

- 1.- Blesa M.A. y Maroto, A.J.G., International Conference on Decontamination of Nuclear Reactors. Niagara Falls, Canada, (1982).
- 2.- Buxton, G.V., Rhodes, T. y Sellers, R.M., Nature 295, 583 (1982).
- 3.- Segal, M.G. y Sellers, R.M., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78, 1149 (1982).
- 4.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J.Chem.S. Dalton Trans. 1649 (1982).
- 5.- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., J. Colloid Interf. Sci., (en prensa).
- 6.- Blesa, M.A. y Bruyere, V.E.I, 3^o Congreso Argentino de Fisico-Química. La Plata (1983).
- 7.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G. , Inorg. Chem. 22 2224 (1983).
- 8.- Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Inorg. Nucl. Chem., 43 1489 (1981).

18. TERMODINAMICA Y MODELOS EN LA ADSORCION DE ANIONES SOBRE
OXIDOS METALICOS.

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

Introducción

La información experimental sobre adsorción de iones en general y de aniones en particular en sistemas óxido metálico/agua es usualmente de tres tipos (ver refs. 1 y 2):

i Información sobre propiedades electrocinéticas; movilidades electroforéticas, potencial de flujo, etc.

ii Información sobre la adsorción de H^+ y OH^- ; titulaciones ácido-base de suspensiones de óxidos.

iii Información sobre la adsorción del anión (o catión) propiamente dicho; isothermas de adsorción en función de pH y temperatura.

Los sistemas bajo estudio son realmente sistemas multicomponentes. En este trabajo se analizará la adsorción de aniones de ácidos débiles que se quimisorben sobre el óxido metálico. Las especies presentes en la solución son: H_2O , HA , H^+ , OH^- , A^- , C^+ , X^- (donde CX es el electrolito soporte); logicamente, los componentes no son tantos. Comenzaremos presentando el formalismo de Gibbs para describir el sistema, aunque la tensión interfacial no haya sido determinada experimentalmente hasta el presente. Sobre la base de los experimentos mencionados arriba, las magnitudes asequibles a la determinación experimental son los excesos superficiales ($\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH}^-$) y ($\Gamma_{HA}^+ + \Gamma_{A^-}$).

Eventualmente, en muy contados casos puede haber información sobre los excesos superficiales Γ_C^+ y Γ_X^- .

Contexto termodinámico

Desde el punto de vista termodinámico, la adsorción en interfaces óxido/solución electrolítica no es diferente de la adsorción en las interfaces aire/agua o aceite/agua. En todos los casos la relación fundamental es la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$-d\gamma = \underline{s} dT + \sum_{\lambda=1}^K \Gamma_{\lambda} d\mu_{\lambda} \quad (1)$$

que presupone solamente volumen interfacial nulo. En (1), γ es la tensión interfacial; $\underline{s}$ y Γ_{λ} vienen dado por las ecuaciones (2) y (3); μ es el potencial químico. El subíndice λ identifica el componente en cuestión, y los supraíndices α y β identifican las dos fases en contacto. V es el volumen, c la concentración y A el área interfacial.

$$\underline{s} = (S - S^{\alpha} - S^{\beta})/A \quad (2)$$

$$\Gamma_{\lambda} = (n_{\lambda} - V^{\alpha} c_{\lambda}^{\alpha} - V^{\beta} c_{\lambda}^{\beta})/A \quad (3)$$

A temperatura constante, y aceptando la convención de Gibbs para localizar el plano interfacial, la ecuación (1) se reduce a (4):

$$-d\gamma = \sum_{\lambda=2}^K \Gamma_{\lambda} d\mu_{\lambda} \quad (4)$$

que por convención acepta que el componente $\lambda = 1$ tiene un exceso superficial nulo.

Es posible también escribir la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de las especies químicas realmente presentes en el sistema más que en términos de los componentes independientes:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (5)$$

En el caso usual de soluciones electrolíticas es posible pues escribir

la ecuación en término de los potenciales químicos de iones individuales, en cuyo caso deberá logicamente respetarse la relación entre los potenciales químicos, que para el componente λ y sus iones puede escribirse:

$$\mu_{\lambda} = \mu_{\lambda}^{+} + \mu_{\lambda}^{-} \quad (6)$$

y además deberá escribirse la ecuación de electroneutralidad de la interfaz:

$$\sum_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^{+} = \sum_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^{-} \quad (7)$$

La obvia importancia de la distinción entre componentes y especies queda bien ilustrada por los resultados del tratamiento de la adsorción de iones a partir de una solución acuosa que contiene dos sales CX y CY (C^{+} = catión común) en concentraciones c_X y c_Y respectivamente. La ecuación (4) se transforma en:

$$-d\gamma = RT \left(\Gamma_1 d \ln c_X + \Gamma_2 d \ln c_Y \right) \quad (8)$$

donde:

$$\Gamma_1 = \left\{ 1 + \frac{c_X}{c_X + c_Y} + \eta_X c_X \right\} \Gamma_X + \left\{ \frac{c_X}{c_X + c_Y} + \eta_X c_X \right\} \Gamma_Y \quad (9)$$

$$\Gamma_2 = \left\{ 1 + \frac{c_Y}{c_X + c_Y} + \eta_Y c_Y \right\} \Gamma_Y + \left\{ \frac{c_Y}{c_X + c_Y} + \eta_Y c_Y \right\} \Gamma_X \quad (10)$$

La validez de las ecuaciones (8)-(10) depende de que los coeficientes de actividad media de CX y CY sean iguales, en cuyo caso los η vienen dados por:

$$\eta_X = \left(\partial \ln f_{X^{\pm}}^2 / \partial c_X c_Y \right) \quad (11)$$

$$\eta_Y = \left(\partial \ln f_{Y^{\pm}}^2 / \partial c_Y c_X \right) \quad (12)$$

El conjunto de las ecuaciones (8)-(12) permite calcular los excesos superficiales de cada especie iónica sobre la base de mediciones de tensión superficial y del conocimiento de los coeficientes de activi-

dad media de los componentes. En el caso de adsorción de iones de cadena carbonosa de longitud apreciable, en interfaces agua/fase vapor y agua/aceite éste es precisamente el procedimiento usual, y eventualmente los resultados pueden compararse con las mediciones directas de los excesos superficiales. En el caso de la adsorción de electrolitos sencillos (débiles o fuertes) en la interfaz óxido/solución, practicamente las mediciones están restringidas a los excesos superficiales, medidos como la diferencia entre la cantidad introducida originalmente y la encontrada en la fase volumétrica una vez equilibrada (y dividiendo por el área interfacial). A partir de estas mediciones es posible describir la ecuación de Gibbs y calcular las tensiones interfaciales, usando las ecuaciones (8)-(12), lo que requiere, como se dijo, el conocimiento de los coeficientes de actividad media de los componentes.

A diferencia de las interfaces metal/solución, el origen de la carga en los sistemas que nos interesan es el desbalance de la carga de los centros metálicos superficiales y de los ligandos unidos a él. Si consideramos un óxido de fórmula MO y estructura de cloruro de sodio, los planos [111] corresponden a capas alternadas de iones metálicos y iones óxido. La visión más sencilla de la interfaz óxido/solución sería en éste caso una capa [111] de iones M^{2+} coordinados a tres iones óxido hacia el interior del sólido y a otros tres ligandos hacia la solución; estos ligandos pueden ser, en ausencia de complejantes adicionales, iones hidróxido o moléculas neutras H_2O . La carga neta de la interfaz será nula cuando cada ion M^{2+} esté coordinado a un ion OH^- y a dos moléculas de agua. Por variación de a_+ en la solución será posible desprotonar moléculas de agua, o protonar iones hidróxido, generando una densidad de carga superficial σ^0 y un potencial superficial ψ^0 ; por eso, H^+ y OH^- son los iones determinantes de potencial. Esta imagen de los sitios superficiales perfecciona notablemente al modelo de sitios de unión⁴⁻⁶ y al modelo de complejación superficial⁷⁻⁹, que aceptan únicamente como sitios superficiales a grupos $-M-OH$ y a sus productos de protólisis $-M-OH_2^+$ y $-M-O^-$.

La adsorción de H^+ y OH^- es un fenómeno ineludible en cualquier experimento de adsorción de otros iones. Para el caso particular y muy típico de adsorción de un ácido débil HA parcialmente neutralizado, la ecuación de Gibbs toma la forma:

$$-d\gamma = \{\Gamma_{HA} + \Gamma_A^-\} d\mu_{HA} + \Gamma_C + d\mu_{COH} \quad (13)$$

A continuación describiremos un modelo de la interfaz que es compatible con toda la información termodinámica; debe insistirse sin embargo que los modelos en general presentan una estructura de la interfaz que es extratermodinámica, en el sentido que la misma no puede ser puesta a prueba por la información termodinámica obtenible. Es así que los dos modelos citados arriba son capaces de interpretar de manera razonablemente satisfactoria muchas características de la interfaz, en base a ideas muy distintas. El modelo propuesto abajo tiene la ventaja de poder explicar sistemas y experimentos muy diversos. En particular:

i Permite explicar la nivelación de los valores de movilidad electroforética a valores de pH alejados del punto isoeléctrico.

ii Predice y permite modelar los coeficientes del tipo $\{\partial\Gamma_A^-/\partial(\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH^-})\}$.

iii Es razonable desde el punto de vista de la química inorgánica de los sistemas involucrados.

iv Permite explicar los corrimientos del punto de carga cero y del punto isoeléctrico por adsorción de aniones. Debe aclararse sin embargo que, mientras que el punto isoeléctrico es una magnitud experimental directa, el punto de carga cero surge del análisis modelístico de la información experimental, y es por lo tanto diferente para los diversos modelos.

v Permite modelar la adsorción de ácido bórico, de comportamiento poco usual¹⁰.

vi Está de acuerdo con la información estructural sobre adsorción de aniones complejantes obtenida por espectroscopía de infrarrojo ¹¹⁻¹⁴.

Modelo de complejación superficial con adsorción de contraiones en el plano de Stern

En general, todos los modelos aceptan la existencia de una región difusa de la doble capa, de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman, en la cual los excesos iónicos surgen de una distribución Poisson-Boltzmann, y se genera una carga:

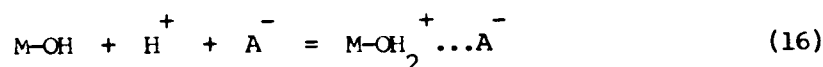
$$\sigma^d = - 11.74 \cdot c^{0.5} \sinh(e\psi^d/kT) \quad (14)$$

Se acepta además la identificación de ψ^d con el potencial en el plano de cizalla de los experimentos electrocinéticos. El modelo a discutir intentará entonces describir la región interna de la doble capa eléctrica.

La ecuación básica que describe la adsorción de aniones complejantes según el modelo de complejación superficial de Stumm ⁷⁻⁹ es:



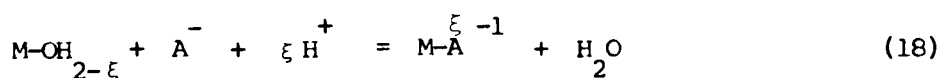
mientras que según el modelo de sitios de unión ⁴⁻⁶ se escribe:



La diferencia esencial estriba en la separación en este último caso del sitio de las cargas positivas (plano cero) y el de las cargas negativas (plano de Stern). Cualquiera de los dos modelos predice:

$$\{ \partial (\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH}^-) / \partial \Gamma_A^- \} = 1 \quad (17)$$

mientras que los resultados experimentales muestran que si bien este coeficiente tiende a uno para valores grandes de Γ_A^- , su valor es inferior a la unidad, e incluso senciblemente menor en los alrededores del punto isoelectrico y en presencia de bajas concentraciones de A^- . Debe aclararse que la magnitud Γ_A^- se toma como idéntica a $\Gamma_A^- + \Gamma_{HA}$, suposición completamente razonable para un ácido complejante de un anión monovalente. Esta dificultad queda resuelta al reconocer que los sitios superficiales neutros quedan mejor representados por $M-OH_{2-\xi}$ que por $M-OH$. La ecuación de adsorción, en su versión de complejación superficial queda entonces:



Esta ecuación implica que A^- puede reemplazar no sólo a los iones OH^- sino también a las moléculas de agua de la esfera de coordinación de M. El parámetro ξ tomaría en cuenta no sólo la relación superficial $[-OH]/[-OH_2]$, sino también la tendencia de ambos ligandos a ser sustituidos por A^- . La sustitución de moléculas de agua por ligandos A^- es un fenómeno ampliamente conocido en soluciones homogéneas. En el caso heterogeneo, ξ sería también función del grado de cubrimiento, siendo 1 su valor límite a altos potenciales ψ^0 . Para densidades de adsorción bajas se puede escribir:

$$\Gamma_A^- = K a_A - a_H^{\xi} \exp[-(\xi-1)e\psi^0/kT] \quad (19)$$

y la ecuación (17) se transforma en:

$$[\partial(\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH}^-)/\partial\Gamma_A^-] = \xi \quad (20)$$

Ignorando por el momento el exponencial en la ecuación (19), es posible a partir de datos termodinámicos de la ionización de HA deducir la forma de las curvas de $\Gamma_A^- = f(pH)$. Esto se muestra en la Figura 1 para diversos valores de ξ , y para una constante de acidez de HA, $pK_a = 4$. Los resultados experimentales disponibles (que en realidad se refieren más bien a ácidos polipróticos) constituyen curvas con máximos poco

definidos y lento descenso hacia el lado ácido, es decir, parecidos al de la Figura 1 para $\xi = 0,9$. El modelo de Stumm no es más que un caso particular de este modelo, con $\xi = 1$. Otra descripción empírica de la adsorción, propuesta por Hingston, Posner y Quirk¹⁵⁻¹⁶, aceptaba, sin argumentación

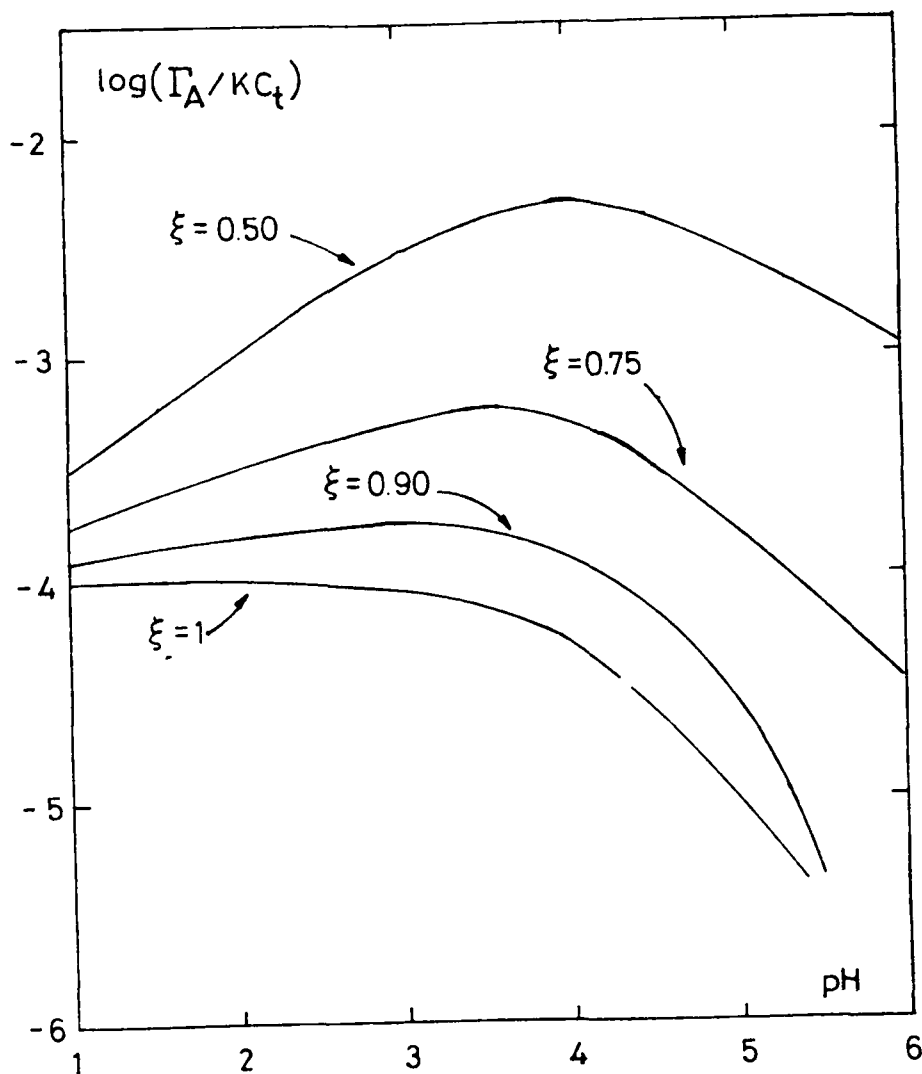
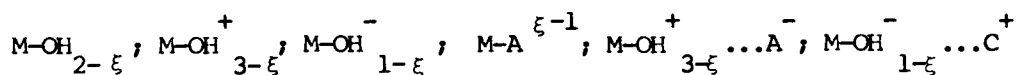


Figura 1.- Variación de la afinidad de la superficie de un óxido metálico por un ácido débil complejante HA ($K_a = 10^{-4}$) en función de pH para varios valores del parámetro ξ .

lógica el valor $\xi = 0,5$; como se ve, éste es otro caso particular, que conduciría a una curva simétrica, con máximo en $\text{pH} = \text{pK}_a$.

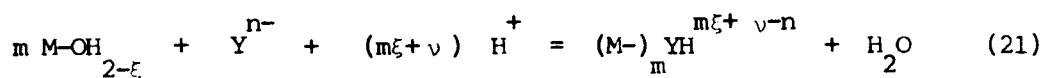
El factor exponencial en (19) conducirá a un achatamiento de las curvas del gráfico, e incluso, como se dijo, podrá hacer variar ξ en función del grado de cubrimiento. Así es posible explicar la forma asimétrica de las curvas experimentales a través de las variaciones de ξ . En la actualidad estamos trabajando en la resolución del conjunto completo de ecuaciones del modelo, que acepta la existencia de las siguientes especies en la región interna de la doble capa:



y que atribuye constantes intrínsecas (a $\psi^0 = 0$) características para la formación de cada una de estas especies a partir de la primera (las formaciones de pares anión...catión y catión...anión tienen constantes iguales). Estas constantes son en principio susceptibles de determinación experimental.

La resolución completa del sistema de ecuaciones conduce a valores de los excesos superficiales de cada especie, de los potenciales ψ^0 , ψ^β y ψ^d , de las densidades de carga σ^0 , σ^β y σ^d , y de las capacidades correspondientes a las regiones más interna y más externa de la zona compacta de la doble capa (que se suponen invariantes con la carga).

La adsorción de aniones polivalentes complejantes puede en principio ser descripta también por este modelo; las ambigüedades son sin embargo mayores, ya que el grado de protonación de los aniones adsorbidos y la relación estequiométrica entre número de sitios complejados y ligandos adsorbidos quedan prácticamente como parámetros de ajuste. La ecuación de adsorción sería:



En el límite de altos cubrimientos se sigue cumpliendo que

($m\xi + \nu$) es igual a n.

Probablemente, las dos dificultades mayores del modelo (dificultades compartidas con el modelo de sitios de unión) reside en la introducción de la adsorción "específica pero no sensible a la naturaleza del ion" (especies $M-OH^+ \dots C^+$), y en el significado de las dos capacidades introducidas en la región compacta.

- 1.- Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Colloid Interface Sci. 91, 560 (1983)
- 2.- Borghi, E.B., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., y Regazzoni, A.E., J. Colloid Interface Sci. 98, 295 (1984).
- 3.- Ikeda, S., Adv. Colloid Interface Sci. 18, 93 (1982).
- 4.- Davis, J.A., James, R.O. y Leckie., J.O., J. Colloid Interface Sci. 63, 480 (1978)
- 5.- James, R.O., Davis, J.A. y Leckie, J.O., J. Colloid Interface Sci. 65, 311 (1978).
- 6.- Davis, J.A. y Leckie, J.O., J. Colloid Interface Sci. 74, 32 (1980).
- 7.- Stumm, W., Kummert, R. y Sigg, L., Croat. Chem. Acta 53, 291 (1980).
- 8.- Hohl, H., Sigg, L. y Stumm, W., en "Particulates in Water", Adv. Chem. Series 189, M.C. Kavanaugh y J.O. Leckie, Editores, American Chemical Society, Washinton D.C. (EE.UU), Capítulo 1 (1980).
- 9.- Sigg, L. y Stumm, W., Colloids Surfaces 2, 101 (1981).
- 10.-Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., J. Colloid Interface Sci. 99, 32 (1984).
- 11.-Parfitt, R.L. y Russell, J.D., J. Soil Sci. 28, 297 (1977).
- 12.-Parfitt, R.L., Farmer, V.C. y Russell, J.D., 28, 29 (1977).
- 13.-Rochester, C.H. y Topham, S.A., J.C.S. Faraday Trans. I 75, 872, 1259 (1979).
- 14.-Perec, M., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A., resultados no publicados.
- 15.-Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P., en "Adsorption from Aqueous Solution", Adv. Chem. Series 79, R.F. Gould, Editor, American Chemical Society, Washinton D.C. (EE.UU), Capítulo 8 (1968).
- 16.-Hingston, F.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P., J. Soil Sci. 23, 177 (1972).

19. PREPARACION DE COLOIDES ESFERICOS DE DIOXIDO DE CIRCONIO
HIDRATADO Y SUS TRANSFORMACIONES DE FASE A ALTAS TEMPERATURAS.

M.A. Blesa, N. Figliolia, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio y
G.E. Rigotti*.

Introducción

En este trabajo se presenta la síntesis de un gel de óxido de zirconio hidratado consistente en partículas coloidales esféricas de tamaño uniforme. Este se obtiene calentando soluciones ácidas de una sal de zirconilo en presencia de iones sulfato. La preparación de ZrO_2 monodisperso es importante en dos contextos: 1) la formación de esferas uniformes implica la operatividad de ciertos mecanismos de hidrólisis y precipitación, permitiendo descartar otros, y 2) dicho sistema es particularmente útil para realizar estudios de interacciones coloidales tales como adhesión, floculación, etc.

Experimental

Con drogas de grado analítico se prepararon soluciones stock de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, K_2SO_4 y HCl usando agua bidestilada. Estas soluciones fueron previamente filtradas y luego mezcladas en diferentes proporciones hasta obtener las concentraciones indicadas en la Tabla I. Las soluciones fueron colocadas luego en ampollas cuidadosamente lavadas con solución sulfocrónica. Las ampollas fueron selladas y colocadas en una estufa donde permanecieron a las temperaturas que se detallan en la Tabla I. En estas condiciones se forma en general la fase sólida después de un lapso que depende de las concentraciones y temperatura. Una vez precipitado el gel fue dejado envejecer y retirado de la ampolla a un tiempo prefijado. Se separó luego la fase sólida por centrifugación; el residuo fue lavado con agua bidestilada a pH constante, y algunas muestras fueron posteriormente calcinadas. Las preparaciones obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El grado de crista-

* Laboratorio de Rayos Cristalografía, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

linidad y su evolución con el tiempo y temperatura de calcinación fué medido por difracción de Raycs X empleando la técnica de Debye-Scherrer.

Resultados y discusión

Los geles obtenidos contienen ZrO_2 amorfo, con un alto contenido de agua (1), determinado termogravimétricamente en cada caso. El tamaño usual de las partículas fué de 1-2 μm de diámetro y de forma esencialmente esférica. La dispersión de tamaños fué variable, según se indica en la Tabla I.

En soluciones fuertemente acídicas, así como en el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ el circonio se encuentra como un catión trimero, $Zr(OH)_3Cl$, tetramero, $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}$, cuya estructura se muestra en la Figura 1 (2) o más altamente polimerizado. Es prácticamente imposible preparar soluciones que contengan especies monoméricas de circonio (IV) por la fuerte tendencia a la hidrólisis de esta especie. Al elevar la temperatura, los procesos hidrolíticos se aceleran, formándose polímeros de tamaño creciente que eventualmente se separan como esferas de $ZrO_2 \cdot xH_2O$. La Figura 2 muestra los resultados de una precipitación típica, bajo las condiciones con el sistema análogo de titanio (3). Matijevic, por hidrólisis de $TiCl_4$ en soluciones fuertemente ácidas, obtuvo partículas monodispersas de TiO_2 de alto grado de cristalinidad, consistentes en una o dos variedades polimórficas cristalinas (anastase y/o rutilo). En este caso se trata de una verdadera cristalización de iones $Ti(IV)$ sobre cristales formados previamente en una etapa de nucleación. El $Zr(IV)$ no puede generar los núcleos de algunas de sus variedades cristalinas, ya que en la solución original ya está "preensamblado" como trímeros, tetrameros y otras unidades más condensadas (4). Estas mismas unidades son las que se agregan, generando así un gel amorfo. En el sistema de TiO_2 las especies originalmente presentes son probablemente $TiCl_3^-$ y $TiCl_2(OH)^-$ (5).

Para lograr la formación de esferas monodispersas es necesario trabajar en condiciones de sobresaturación tan baja como resulte práctico. De esta manera, en una primera etapa lenta se generan los núcleos, que una vez que alcanzan el tamaño crítico comienzan a crecer irreversiblemente. En esta etapa de crecimiento deben evitarse nuevas nucleaciones, y esto se logra manteniendo la sobresaturación baja (baja concentración de $Zr(IV)$, bajo pH, bajas temperaturas de envejecimiento). El envejecimiento posterior contribuye a hacer disminuir la dispersión del tamaño, tal como fuera discutido por Overbeek (6).

Los iones sulfato parecen jugar un papel importante en el proceso, ya que las partículas formadas en su ausencia son en general más pequeñas y más polidispersas. Tal efecto es en un principio explicable como consecuencia de la interacción del ion HSO_4^- tanto con los embriones que crecen para dar núcleos, como con los núcleos en crecimiento y con los iones $Zr(IV)$ en solución, conduciendo a un retardo en las etapas de nucleación y crecimiento.

Otra posible vía alternativa para la obtención de sistemas monodispersos, también sugerida por Matijevic (7), la hidrólisis forzada de iones complejos, fué también intentada. Para ello, soluciones neutras o levemente alcalinas de K_2ZrF_6 fueron sometidas a un tratamiento térmico a temperaturas del orden de $100^\circ C$, por espacio de hasta tres meses, sin que se formara precipitado alguno. Esta vía, sin embargo, no debe descartarse para la preparación de sistemas cristalinos recurriendo a temperaturas más elevadas y/o condiciones más drásticas de pH.

La calcinación del gel de $ZrO_2 \cdot xH_2O$ a temperaturas moderadas conduce a la pérdida de agua sin aumento notable en el grado de cristalinidad. Recién por calcinación a $800^\circ C$ y posterior "quenching" de las muestras se detecta la formación de partículas de la variedad tetragonal del ZrO_2 de acuerdo a las líneas de difracción de Rayos X. Se debe notar

TABLA 1

Condiciones experimentales y características del ZrO esférico obtenido

Muestra	moles Zr	moles SO	moles HCl	T(C)	tamaño()	grado de mono dispersión
1	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$		70	0.3	bajo
2	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	0.5	85	0.2-2.0	bajo
3	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	0.8	85	0.1-1.0	bajo
4	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	1.0	85	0.2-0.5	bajo
5	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	0.8	65	0.1-2.0	bajo
6	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	1.0	65	0.1-2.0	bajo
7	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	1.0	98	0.7-1.5	bueno
8	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.0	98	0.8	bueno
9	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.0	98	0.8	muy bueno después de 36 h de en- vejecimiento

- 1.- Clearfield, A., Inorg. Chem. 3, 146, (1964).
- 2.- Wells, A.F., "Structural Inorganic Chemistry", 4 Ed., Clarendon Press Oxford, pag. 532 (1975).
- 3.- Matijevic, E., Budnik, M. y Meites, L., J. of Colloid and Interface Sci. 61, 302, (1977).
- 4.- Ansstadt, R.L. y Tyree, S.Y., J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 917, (1962).
- 5.- Cotton, F.A. y Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 2 Ed., Interscience, N.Y., pag. 801, (1966).
- 6.- Overbeek, J.Th.G., Adv. Colloid Interf. Sci. 15, 251, (1982).
- 7.- Matijevic, E., Progr. Colloid Polym. Sci. 61, 24, (1976), Conferencia QR, Editado CNEA (1982).
- 8.- Garvie, R.E., J. Phys. Chem. 69, 1238, (1965).

que la fase tetragonal es estable por encima de 1100 °C, y que la misma no se estabiliza por "quenching" de muestras calcinadas por encima de dicha temperatura. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores en sistemas relacionados (8); la fase formada, si bien normalmente no es estable en las condiciones de preparación, posee una energía superficial mas baja asociada al pequeño tamaño de los cristales, y esto favorece su estabilización en microcristales como los obtenidos en la presente calcinación.

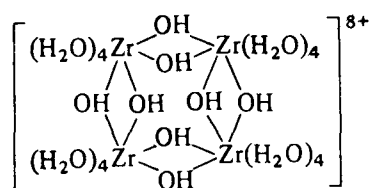


Figura 1.- Estructura del ion $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (tomada de Ref.(2))

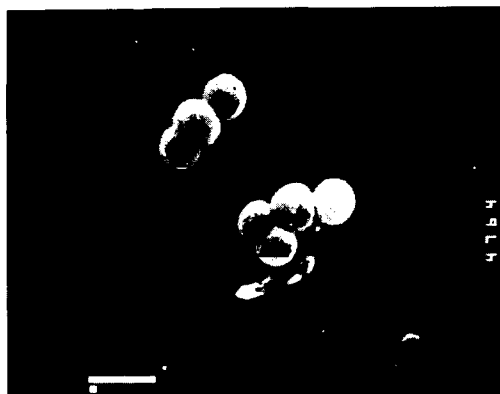


Figura 2.- Microfotografía de Barrido del Gel Obtenido en la Muestra N° 6 de la Tabla I. Aumento, 5000.

20. CARACTERISTICAS DE OXIDOS CRECIDOS HIDROTÉRMICAMENTE EN SUPERFICIES DE HIERRO Y ACEROS INOXIDABLES; SU RELACION CON LA DESCONTAMINACION.

*

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

Las películas de óxidos formados sobre superficies de hierro y aceros dependen de un gran número de variables relacionadas con el material base sobre el cual crecen y con las condiciones del medio en el cual están inmersos.(1,2).

En este trabajo las capas de óxido se generaron hidrotérmicamente sobre probetas de hierro y aceros inoxidables, en medio alcalino a 220 °C, en condiciones francamente oxidantes (oxígeno disuelto), francamente reductoras (hidrógeno disuelto) y en ciclos de oxidación-reducción o viceversa durante el transcurso del ensayo.

La T se fijó en 220 °C puesto que se ha establecido que las características del óxido presentan modificaciones antes y después de este valor (3,4).

En los ensayos oxidantes se identificó la hematita como componente mayoritario del óxido, en los ensayos reductores la magnetita y en los ciclos se obtuvo identificación positiva de ambas fases.

La observación por MEB de estas probetas mostró una morfología distinta para cada ensayo.

Estas experiencias mostraron:

a) La reversibilidad de la transformación magnetita hematita.

* Departamento Prospectiva y Estudios Especiales.

- b) Esta transformación de fases, debido principalmente al cambio morfológico, permite la descontaminación del reactor. Esto es en esencia el proceso fisicoquímico que se aplica en la C.N. Atucha (5).
- c) La reproducibilidad de estos ensayos permite asegurar la representatividad de los cupones para ser empleados para ensayos de calificación en los procesos de descontaminación.

Se ha verificado con las partículas obtenidas en ensayos reductores que pueden ser disueltas con facilidad mediante un proceso de una sola etapa y corta duración que emplea reactivos de baja concentración (6) que puede, incluso, reemplazar al AP-Citrox convencional y/o modificándolo que es en esencia un procedimiento de dos etapas, de mayor agresividad potencial, que emplea reactivos de alta concentración y requiere mayor tiempo.

- 1.- Berry, W.E., "High Temperature, High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions" NACE, Houston, Texas. 1976 pag. 48.
- 2.- Villegas, M., Olmedo, A.M., y Blesa, M.A., X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca, nov. 1981.
- 3.- Zklarska-Smialowska, Cragnolino, S.G., Corrosion 36, 1980 pag. 653.
- 4.- Marsh, B.C., Davies, D.E., 5th Int. Cong. Met. Corrosion, NACE Houston, Texas, 1974, pag. 701.
- 5.- IN-OR-C3 Report 1977, CNEA.
- 6.- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., Patente de Invención Argentina N^o 227.255 otorgada por la Dirección Nacional de la Propiedad Industrial

21. INFLUENCIA DE POLIELECTROLITOS SOBRE LA REACCION DE DISOLUCION DE MAGNETITA CON ACIDO TIOGLICOLICO.

E.C. Baumgartner y J.N. Romagnolo.

Introducción

La influencia de polielectrolitos sobre reacciones entre iones en solución ha sido estudiada en detalle por diversos autores (1-3). En principio, es posible explicar los resultados obtenidos en estos estudios en base al llamado efecto polielectrolito, debido fundamentalmente al gran campo eléctrico existente cerca de los poliones, resultante de la presencia de un alto número de grupos ionogénicos separados por distancias muy pequeñas. Los microiones presentes en solución serán fuertemente atraídos o rechazados por el macroión de acuerdo a los signos de sus cargas, produciéndose en consecuencia inhomogeneidades locales en las concentraciones de los reactivos, que se traducirán en una aceleración o inhibición de la reacción estudiada (4).

Dado que no existen estudios similares sobre el efecto de polielectrolitos para el caso de reacciones heterogéneas, hemos decidido encarar la investigación de una reacción de disolución en presencia de macroiones sencillos, para poder establecer comparaciones entre ambos fenómenos. Se eligió el sistema magnetita (Fe_3O_4)/ácido tioglicólico ($\text{SHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) para realizar el presente estudio, dado que la cinética de la disolución ha sido estudiada con detalle en un trabajo anterior (5).

En una comunicación previa fueron presentados resultados preliminares de esta investigación, correspondientes a algunos aspectos de la influencia del poliacrilato de sodio sobre la reacción de disolución (6). En el presente trabajo se completa el estudio de dicho sistema y se describirán los resultados obtenidos por la adición de otros polielectrolitos, tales como polimetacrilato de sodio, poliestirensulfonato de sodio y polietilenimina. De esta forma fue posible explorar la influencia de va-

riaciones en el peso molecular, en la rigidez y en la carga de los grupos ionogénicos de los poliiones sobre la velocidad de disolución.

Procedimiento experimental

La magnetita se sintetizó en nuestro laboratorio por reacción de nitrato de potasio con una suspensión de hidróxido ferroso, en presencia de hidracina (7). Fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X; su superficie específica, determinada por adsorción de nitrógeno y el procedimiento B.E.T., fue de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La cinética de disolución se estudió suspendiendo la cantidad adecuada de magnetita (20 mg) junto con la cantidad establecida de polielectrolito en un recipiente provisto de una camisa por la cual circulaba agua a la temperatura de trabajo; se agregaba el ácido tioglicólico, también termostatzado, iniciando así la reacción. Se extraían muestras con una jeringa a determinados intervalos de tiempo y se volcaban 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 mas disolución y se forma un complejo que absorbe a 530 nm (5).

Si se supone que la reacción total es proporcional a la superficie instantánea del sólido, constituido por partículas esféricas, se obtiene la ecuación 1, válida para una masa inicial fija de magnetita (5) donde f es la fracción de hierro disuelto.

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

Representando los datos obtenidos de f en función del tiempo en la forma dada por la ecuación 1, se obtienen rectas hasta una fracción de hierro disuelto de por lo menos 0.7, en la generalidad de los casos. Esto confirma la validez del modelo inherente a la ecuación 1 y nos permite calcular una constante de velocidad de disolución k para distintas condiciones de trabajo.

Resultados y discusión

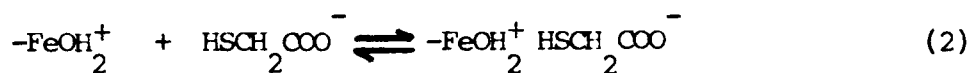
Se ha estudiado la disolución de magnetita con ácido tioglicólico en presencia de los siguientes polielectrolitos:

- a) Poliacrilato de sodio (NaPA). Este polielectrolito ejerce un efecto inhibitorio sobre la velocidad de disolución. La magnitud del efecto depende de la concentración de NaPA, siendo la inhibición mayor a medida que ella aumenta, hasta llegar a una disminución máxima de la velocidad de disolución en un factor aproximadamente 10 a una concentración superior a 10^{-2} N, a partir de la cual la velocidad es prácticamente constante (6). En presencia de sales neutras como NaCl el efecto inhibitorio no es modificado, aún a concentraciones 1N. Variaciones en el peso molecular de polielectrolito entre 4.000 y 250.000 no producen cambios en la velocidad de disolución. El perfil de la constante de velocidad de disolución en función del pH, cuando se encuentra NaPA en el sistema, presenta características similares a las obtenidas en ausencia del polielectrolito, es decir un máximo a pH aproximadamente 4.5 (5), pero en todo el rango de pH la disolución es más lenta en presencia de NaPA. Para la energía de activación de la reacción de disolución en presencia de polielectrolito en concentración 5×10^{-3} y 1×10^{-2} N se obtuvo para ambos el mismo valor, que a su vez es coincidente, dentro del margen de error experimental, con el valor correspondiente a la reacción en agua, 56 kJ/mol.
- b) Poliestirensulfonato de sodio (NaPSS). Su presencia no modifica la velocidad de disolución de la magnetita con ácido tioglicólico en todo el rango de pH estudiado, 2 - 7. Asimismo, la energía de activación de la reacción no sufre cambios respecto de la observada en agua. Variaciones grandes en el peso molecular (40.000 - 500.000) tampoco introducen cambios en la velocidad de la reacción.
- c) Polimetacrilato de sodio (NaPMA). Igual que en el caso anterior, su presencia no ejerce ninguna influencia sobre la velocidad de disolución.
- d) Polietilenimina (PEI). En este caso se han observado fenómenos completamente diferentes a los anteriores, como que la reacción de disolución es acelerada en su presencia, que el factor de aceleración es disminuido por el agregado de sal y que la energía de activación es mayor que la correspondiente a la reacción en agua. Por otro lado, igual que en los casos anteriores, un cambio en el peso molecular del polielectrolito no

modifica la velocidad de disolución.

Los resultados obtenidos para el caso del NaPA pueden ser explicados si suponemos que los grupos carboxilato del NaPA compiten con los aniones tioglicolato por los sitios de reacción de la magnetita, produciéndose su adsorción sobre las partículas. Una fuerte adsorción de grupos carboxilato sobre magnetita ya fue demostrada para el caso de ácido oxálico (8). La superficie cubierta será mayor a medida que aumenta la concentración de NaPA, por lo tanto la inhibición de la velocidad será mayor, hasta llegar a un máximo que corresponde a saturación de la superficie. Una misma molécula de NaPA puede bloquear muchos sitios reactivos, dado que posee un gran número de grupos carboxilato.

En principio, podría haberse explicado la inhibición de la reacción por el efecto polielectrolito, dado que la disolución ocurre por la interacción de aniones tioglicolato y la magnetita con carga positiva (5), (ecuaciones 2 y 3), y el polianión podría actuar separando ambas cargas. El hecho que la inhibición no sea modificada por la adición de NaCl indica claramente que el presente fenómeno no es una manifestación del efecto polielectrolito, de origen electrostático, ya que si así fuera, la constante de la velocidad de reacción debería tender al valor que tiene en agua, por agregados crecientes de sal neutra, debido al apantallamiento de las cargas del polielectrolito. Asimismo, el valor de la energía de activación de la reacción de disolución en presencia de NaPA, igual al valor correspondiente a la reacción en agua, indica también que la inhibición no es consecuencia del efecto polielectrolito, ya que en estudios de dicho fenómeno en sistemas homogéneos se observaron cambios en la energía de activación (9,10).



Para el caso del NaPMA, una molécula muy similar a la de NaPA, cabría esperar resultados semejantes. El hecho que no ocurra así puede

ser explicado por la mayor rigidez de esta molécula (11), que impide que se adsorba sobre muchos grupos reactivos de la magnetita a la vez. Dado que la molécula de NaPSS es también mucho más rígida que la de NaPA, cabe suponer que la misma explicación es también válida para este caso. Resultados muy similares a los presentes fueron obtenidos al estudiar el efecto dispersante que tienen estos tres polielectrolitos sobre la magnetita (12).

La aceleración de la reacción de disolución en presencia de polielectrolito catiónico PEI puede ser explicada de la siguiente forma: Postulamos que el polielectrolito puede interaccionar con la partícula de magnetita, a pesar que ambos tienen la misma carga positiva, a través de los aniones tioglicolato, que pueden actuar como puente (13). Esto trae como consecuencia una mayor concentración local de iones tioglicolato y una menor concentración local de iones hidrógeno cerca de la partícula de magnetita; ambos efectos contribuyen a la aceleración de la reacción. La desaparición del efecto acelerante del PEI al adicionar NaCl indica que estamos en presencia de una manifestación del efecto polielectrolito. El aumento de la energía de activación de la reacción en presencia de PEI respecto de la misma en agua es indicativo de lo mismo (9,10).

Hemos visto que ambos fenómenos, el de inhibición de la reacción por adsorción del polión sobre la partícula coloidal y el acelerante por efecto polielectrolito, son insensibles a cambios en el peso molecular. Para el segundo caso, esto es muy típico, ya que todas las manifestaciones de dicho efecto, dependientes del gran campo eléctrico cerca del macroión, son independientes de la longitud de la cadena, por lo menos a partir de un valor mínimo de 10-15 unidades monoméricas (3,4). Para el caso de la adsorción (NaPA), la explicación reside en que al adicionar la misma concentración de polielectrolito, expresada en equivalentes de monómero/litro, se está introduciendo en el sistema la misma cantidad de grupos carboxilato, capaces de adsorberse sobre sitios reactivos de la magnetita, independientemente del peso molecular del polielectrolito.

Conclusiones

Aparte del interés académico que puede tener el presente estudio queremos destacar que también tiene importancia tecnológica, ya que polielectrolitos del tipo de los investigados aquí se están comenzando a utilizar en la descontaminación química de reactores nucleares, procedimiento que está basado en la disolución del óxido adherente a las paredes de las cañerías del circuito primario, con el fin de reducir el fenómeno del redepósito de las partículas de magnetita, que atenta contra la eficacia del método.

- 1.- Morawetz, H., "Macromolecules in Solution", 2a. ed. , Cap. 9, Interscience, Nueva York, (1975)
- 2.- Ise, N., en "Polyelectrolytes and Their Applications", ed. A. Rembaum y Selegny, E., p. 71, D. Reidel, Dordrecht, Holanda, (1975).
- 3.- Baumgartner, E.C. y Fernández Prini, R. en "Polyelectrolytes" ed. K. Frisch, D. Klempner y A.V. Patsis, cap. 1, Technomic Publ. Co. Inc. EE.UU. (1976)
- 4.- Baumgartner, E.C. y Fernández Prini, R., Anales Asoc. Química Argentina 64, 1 (1976).
- 5.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G. ,J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1649 (1982).
- 6.- Baumgartner, E.C., Romagnolo, J., XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba (1982).
- 7.- Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 43 1489 (1981)
- 8.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G., Inorg. Chem. 22, 2224 (1983).

- 9.- Morawetz, H. y Gordimer, G., J. Am. Chem. Soc. 92, 7532 (1970).
- 10.-Patel, R.C., Atkinson, G. y Baumgartner, E.C., Bioinorganic Chemistry 3 1 (1973).
- 11.-Liquori, A.M., Acta Crystallogr. 8, 345 (1955).
- 12.-Baumgartner, E.C. y Torok, J., Int. Conf. on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls, Canadá, (1982).
- 13.-Sommerauer, A., Sussmann, D.L. y Stumm, W., Kolloid-Z. u. Z. Polym. 225, 147 (1968).

22. TRANSFORMACIONES DE FASE DE HIDRATOS CRISTALINOS POR PERDIDA DE AGUA.

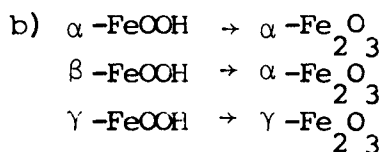
M. Bianchet, M.A. Blesa, L.J. Helzel García, E.M. Macchi^{*} y
G. Rigotti^{**}.

Introducción

Los mecanismos del proceso de deshidratación (y del proceso inverso de hidratación de fases sólidas quedan definidos por las relaciones estructurales entre las fases involucradas. En el presente trabajo se describen los métodos experimentales y los resultados generales que dilucidan los mecanismos de deshidratación en hidratos que guardan una estrecha relación estructural con los anhidratos respectivos. Los resultados son de interés muy general, como lo muestran los sistemas estudiados:

a) Acido 11-aminoundecanoico dihidratado (11-AUD, fase I)

Acido 11-aminoundecanoico anhidro (11-AUD, fase II) (ref.1)



Experimental

a) Los monocristales de la forma hidratada del 11-AUD (PF 460-461 K) se prepararon por cristalización en mezclas de solventes de acuerdo a una técnica previamente desarrollada (1). La forma anhidra sólo pudo prepararse por deshidratación controlada de la fase I, que conduce a agregados policristalinos altamente orientados de la fase II.

* INIFTA-(UNLP-CONICET-CICPBA).

** Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

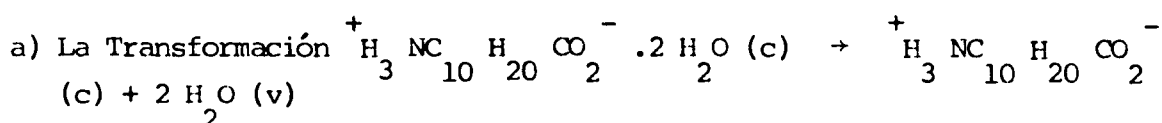
Se utilizó una partida de muestra policristalina de fase I, sometida a irradiación controlada (con el objeto de promover la nucleación) y sometida posteriormente a hidratación. La irradiación fue llevada a cabo utilizando radiación proveniente de un blanco de Cu, sin filtro y sin colimación en un generador Philips Type PW 1140/90 y con una potencia de 50 kW/30 mA.

Para la aplicación de métodos cuantitativos de difracción de rayos X en muestras policristalinas, se utilizó un generador Philips Type PW 1140/90, goniómetro Philips PW 1380/01 con detector Philips PW 1965/30, radiación de Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)

Los estudios gravimétricos y termogravimétricos se realizaron en una balanza Cahn 1000 con horno programable Stanton, sensibilidad $\pm 1 \mu\text{g}$ utilizando muestras policristalinas.

b) Se usaron muestras de $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\beta\text{-FeOOH}$ preparados en el laboratorio y caracterizados morfológica y estructuralmente mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopía Mossbauer. En ambos casos las partículas son aciculares, de aproximadamente $0.20 \mu\text{m}$ de longitud y diámetro por lo menos 50 veces menor (2), (3).

Resultados y discusión



Información Estructural: La estructura cristalina de la fase I pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial Cc, con parámetros de red: $a = 15.96$, $b = 4.72$, $c = 35.49 \text{ \AA}$, $\beta = 97.90$. Existen 8 cadenas por celda unidad y 2 cadenas inequivalentes por unidad asimétrica ($Z = 4$) Un mapa de Patterson mostró la orientación de las cadenas regulares de hidrocarburos, que ocurren a lo largo de la dirección [001] del monocristal (5). No se ha ubicado todavía la posición relativa de las cadenas respecto al eje b (eje único), ni tampoco a las dos moléculas de agua, que deben colocarse probable-

mente entre los grupos iónicos CO_2^- y NH_3^+ , formando puentes de hidrógeno que estabilicen la estructura en capas de este compuesto.

La pérdida de agua de cristalización en la transición fase I-fase II es un proceso cristalográficamente bien definido que ocurre a presiones de vapor inferiores a 1.7 kPa. Observaciones preliminares de la cinética de deshidratación muestran la presencia de un período de inducción, típico de todos los cambios que ocurren en el estado sólido y requieren nucleación de la nueva fase. El proceso es reversible en el sentido cristalográfico pero no así en el morfológico macróscopico, ya que la deshidratación controlada de la fase I conduce a agregados policristalinos altamente orientados de la fase II.

La transformación de un monocristal de fase I fué estudiada por difracción de Rayos X, registrando fotos de oscilación y Weissenberg. La fase II pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, con parámetros de celda: $a = 7.53$, $b = 4.63$, $c = 32.42$ Å (1). Los ejes b directos para las dos fases mantienen su orientación durante la deshidratación. El ángulo monoclínico debe sufrir en cambio, una variación de 7.9° . Esta variación es la causa del desplazamiento relativo de los ejes a^* y c^* entre ambas fases. De lo dicho y de la comparación de los parámetros cristalinicos de ambas fases se desprende la equivalencia entre los planos (400) de fase I y (200) de fase II, y de los (010) de fase I y II respectivamente. Los cambios proceden con muy pequeños movimientos de las cadenas; la transformación requiere sólo traslaciones relativamente pequeñas a lo largo de c , relacionadas con la pérdida de una molécula de agua entre cadenas sucesivas, y libraciones torsionales alrededor del mismo eje. A partir del monocristal de fase I se forma entonces otro monocristal de fase II, parcialmente desordenado como consecuencia de los cambios estructurales ya señalados. La deshidratación es una etapa previa a la polimerización en fase sólida, y las relaciones estructurales y orientación en el polímero dependen de los cambios estructurales que acompañan a la deshidratación (4).

Información morfológica: La deshidratación es fuertemente anisotrópica;

la interfaz de reacción está formada esencialmente por caras ab. Observaciones con luz polarizada en macromonocristales permiten diferenciar las dos fases ya que la anhídrida pierde la propiedad de polarizar la luz debido a la ligera desorientación de las celdas unitarias entre sí.

Información gravimétrica: La pérdida de agua y su fenómeno inverso se caracterizaron cinéticamente mediante técnicas termogravimétricas isotérmicas y no-isotérmicas.

La Figura muestra curvas de evolución temporal de masa a temperatura constante (26.6°C) para tres presiones de vapor de agua: 0,1, 1,6 y 1,7 kPa. Surge de inmediato que la presión de equilibrio es $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,7 \text{ kPa}$, y el cambio estándar de energía de Gibbs a esa temperatura es:

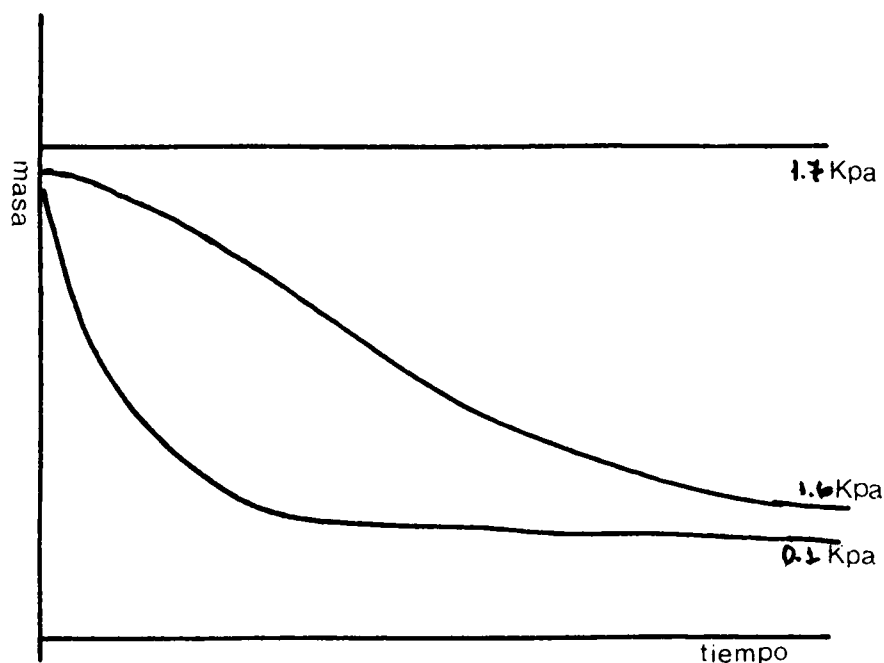


Figura 1.- Curvas de avance de la deshidratación de $\text{AVD} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a varias presiones de vapor y a 25°C .



$$\Delta G^0 = 2RT \ln \frac{P(H_2O)}{P^0(H_2O)} = 1,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2)$$

Si se ajustan las curvas de la Figura a la ecuación de Avrami:

$$\log(1-\alpha) = -k(t-t_0)^n \quad (3)$$

se obtiene $t_0 = 0$ Para $P(H_2O)=0,1 \text{ kPa}$, $n= 1.38$; $k= 4,87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1.38}$

Para $P(H_2O) = 1,6 \text{ kPa}$; $n= 1.50$; $k= 6.78 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1.50}$.

La ecuación de Avrami representa un fenómeno de nucleación, crecimiento y coalescencia de núcleos. La falta de período de inducción se debe a que el período de nucleación tuvo lugar durante la irradiación de la muestra. Los valores de k y de n son típicos de reacciones de deshidratación. No se detecta efecto Smith-Topley, y esto concuerda con la información estructural y morfológica.

La constante de velocidad es función de la temperatura:

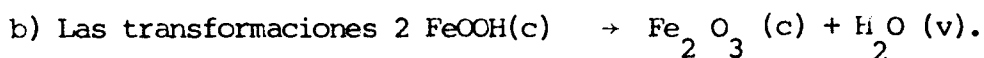
$$k = A \exp (-E_a/RT) \quad (4)$$

y esto conduce, en el experimento termogravimétrico, a:

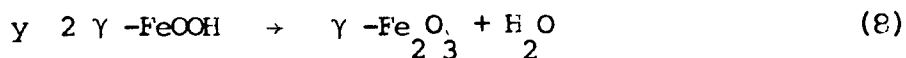
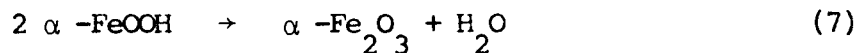
$$k = A \exp (-E_a/R(T_0 + mt)) \quad (5)$$

En la actualidad se están evaluando los resultados que surgen de la aplicación de (5) al experimento termogravimétrico.

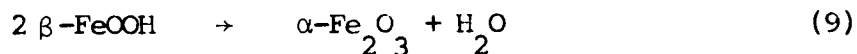
Observaciones preliminares realizadas en monocristales irradiados de aproximadamente 0.5 x 0.2 x 0.05 mm indican que la reacción se detiene antes de que se haya completado la transformación. Este hecho parecería indicar que a conversiones altas el control cinético cambia, y la etapa controlante de velocidad es entonces el proceso difusional de las moléculas de agua hacia el exterior a través del producto (fase II).



Estos sistemas incluyen procesos muy estudiados y otros menos caracterizados. Las transformaciones:



son topológicamente similares a la descripta para el monómero del nylon-11. La transformación:



que a primera vista parece distinta, también ocurre por un proceso topotático. La morfología y orientación de los cristales de hematita quedan definidos por los mismos parámetros de la fase termolizada. En cambio, en condiciones hidrotérmicas, el mecanismo de disolución, (nucleación), precipitación, ref.(6) y está gobernada por las siguientes ecuaciones:

$$J = \frac{A}{k} \exp(-16.11 \sigma_s^3 / L \bar{V}^2 / 3k T \ln S) \quad (\text{nucleación homogénea}) \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 A (c_t - c_s) \quad (\text{crecimiento}) \quad (11)$$

Las fases formadas no guardan memoria de la morfología de la fase progenitora.

- 1.- Rigotti, G., Rivero, B.E., Macchi, E.M. y Giorgi, A.A., J. Appl. Cryst. 14, 466, (1981).
- 2.- Rueda, E., Blesa, M.A. y Grassi, R., Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, (1983).
- 3.- Blesa, M.A., Mijalchik, M. y Villegas, M., X Congreso Argentino de Química, Córdoba, (1982).
- 4.- Macchi, E.M. y Rigotti, G., Trabajo en preparación, presentado en parte en el Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica. La Plata (1983).
- 5.- Rigotti, G., Macchi, E.M. y Rivero, B.E., Trabajo en preparación.
- 6.- Krikscikas, E., Blesa, M.A. y Liberman, S.J., XI Congreso Argentino de Química, Córdoba (1982).

23. EFECTO DE POLIELECTROLITOS SOBRE LA PRECIPITACION DE OXIDOS DE HIERRO.

E.C. Baumgartner y M. Mijalchik.

Introducción

Es conocido desde hace varios años el efecto inhibitorio que tienen algunos polielectrolitos sobre la cristalización de sales insolubles. En la literatura se encuentran algunos estudios básicos relativos a la cristalización de sulfato de calcio (1), carbonato de calcio (2), oxalato de calcio (3), y otros cationes alcalino-térreos (4), realizados con el fin de determinar el mecanismo por el cual actúan los macroiones en dichos procesos y determinar la influencia de variables tales como: estructura de la unidad monomérica, peso molecular, carga del grupo ionogénico, rigidez de la cadena polimérica, etc. Mas recientemente, y en forma empírica, se desarrollaron tratamientos de agua de generadores de vapor industriales, basados en el agregado de polielectrolitos, con el fin de evitar la formación y el depósito de óxidos de hierro, tan perjudiciales desde el punto de vista de la corrosión y de la transferencia de calor (5,6).

Se ha iniciado el presente trabajo considerando que sobre estos sistemas no existen estudios básicos tendientes al esclarecimiento del funcionamiento de los polielectrolitos en los mismos. Además, estos estudios constituyen una extensión de las investigaciones realizadas en nuestros laboratorios sobre el poder dispersante de polielectrolitos sobre óxidos de hierro para evitar la redeposición de los mismos durante las operaciones de descontaminación de reactores nucleares (7), y de los estudios relacionados con los cambios en la velocidad de disolución de las partículas de óxido por el agregado de polielectrolitos (8), ya que todos los efectos observados son diferentes manifestaciones del mismo fenómeno, que es la interacción entre poliiiones y partículas coloidales.

En este trabajo se estudia la influencia de varios polielectrolitos como poliacrilato de sodio (NaPA), poliestirensulfonato de sodio (NaPSS) y cloruro de polivinil bencil trimetil amonio (PVBTAcl) sobre las síntesis de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) y akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$). Se eligieron métodos de síntesis que dan como producto partículas coloidales, ya que es en esta forma como se encuentran los óxidos de hierro en las calderas.

Procedimientos experimentales

La hematita se sintetizó por a) Hidrólisis forzada a 100°C de una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y HNO_3 , obteniéndose el óxido en forma directa y b) hidrólisis forzada a 100°C de una mezcla de FeCl_3 y HCl , obteniéndose la hematita por disolución-reprecipitación de la akaganeíta (9). La magnetita se obtuvo por reacción de NaNO_3 con una suspensión de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en presencia de hidracina (10). El método de síntesis de la akaganeíta es similar al de la hematita con FeCl_3 y HCl , pero cambiando las concentraciones iniciales (9).

La influencia de la presencia de polielectrolitos se estudió por un lado determinando visualmente la aparición de las primeras partículas de óxido en suspensión, lo cual permitió estimar el tiempo de inducción de la reacción de precipitación. Por otro lado se determinó el rendimiento de síntesis, filtrando la suspensión por un filtro Millipore de poro adecuado, secando y pasando luego el óxido retenido. Los productos de síntesis fueron identificados por difracción de RX, mientras que los posibles cambios morfológicos y de tamaño fueron observados por microscopía electrónica de barrido.

Resultados

En una primera etapa se realizó una serie exploratoria de experimentos de varias síntesis de óxidos con diversos polielectrolitos con

el fin de seleccionar los más eficientes para lograr la inhibición. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I.

TABLA I

Oxido	Síntesis	Polielec- trolito	Conc. Poli- elec. (ppm)	Peso Mol. Polielec.	Efecto Observado
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HNO_3 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	NaPA	50	4.000	Inhibición total
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	FeCl_3 HCl	NaPA	50	4.000	Producto final -FeOOH
$\beta\text{-FeOOH}$	FeCl_3 HCL	NaPA	50	4.000	No se observa ningún efecto
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ NaNO_3 N_2H_4	NaPA	50	4.000	No se observa ningún efecto
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HNO_3 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	NAPSS	1,10,100, 500	40.000	Ligero aumento del tiempo de inducción
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HNO_3 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	PVBTAcl	1,10,100 500	300.000	Ligera disminu- ción tamaño partíc.y tiempo de inducción.

Estos resultados sugieren que el efecto de los polielectrolitos es altamente específico. En base a este criterio, se decidió centrar el estudio posterior en el sistema hematita/NaPA.

Para este sistema, al estudiar la variable concentración de NaPA (peso molecular 4.000) se encuentra un marcado efecto entre aproximadamente 4 y 8 ppm ($4,4 \cdot 10^{-5}$ y $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ N}$). El rendimiento es en todos los casos menor que el obtenido con el sistema en ausencia del polielectrolito (140 mg) llegando a cero (inhibición total); el tiempo de inducción aumenta desde el valor correspondiente a la formación de hematita, $3,5 \text{ hs}$, hasta un tiempo superior a las 96 hs , y la morfología y el tamaño de las partículas también sufren cambios apreciables.

Análisis similares, utilizando NaPA de pesos moleculares mayores, muestran que ya con un peso molecular de 25.000 , prácticamente desaparece todo el efecto inhibitorio.

Discusión

En principio se podría suponer que el efecto complejante de los grupos carboxílicos de los polielectrolitos sobre los iones Fe(III) es el principal responsable de la inhibición observada, pero ensayos de precipitación de hematita en presencia de cantidades variables de acetato de sodio, oxalato de sodio y sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético (desde $5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ correspondiente a aproximadamente 5 ppm de poliacrilato de sodio, hasta $4 \cdot 10^{-2} \text{ N}$, correspondiente aproximadamente a la cantidad estequiométrica de Fe(III) inicialmente presente) indican que no es así, ya que no se observa ningún efecto inhibitorio.

Los hechos observados podrían ser explicados en principio suponiendo que las moléculas de polielectrolitos se absorben sobre los núcleos de cristalización recién formados o sobre aquellos que se encuentran en una etapa temprana del crecimiento, inhibiendo de este modo el crecimiento posterior del cristal incipiente (1-3). Sin embargo, un cálculo sencillo demuestra claramente que el número de moléculas de polielectrolito presentes solamente alcanza para inhibir una pequeña fracción ($<1\%$) del

Fe(III) que se encuentra en solución, quedando el resto sin ser estabilizado.

Un mecanismo en el que se postula que la nucleación (heterogénea) se produce sobre las moléculas de polielectrolito en lugar de producirse sobre las partículas extrañas al sistema, (por ej. partículas de polvo) explica los fenómenos observados, ya que su número es 6-7 órdenes de magnitud mayor, lo cual conduce a que el tamaño final de los cristales crecidos estará por debajo del límite de precipitación. Además, esta interpretación, a diferencia de la anterior, permite explicar la elevada especificidad del fenómeno, dado que un determinado polielectrolito estará particularmente capacitado de actuar como centro de nucleación si existe coincidencia razonable entre las distancias Fe-Fe en el microcristal y las distancias entre los grupos carboxílicos en el polielectrolito, dentro de ciertos límites dados por la flexibilidad de la cadena polimérica (4). Esta marcada especificidad explica la ausencia de efecto inhibitorio del NaPA para otros óxidos (obsérvese que para el caso de la síntesis de hematita con HCl, FeCl_3 , que pasa por una etapa intermedia de akaganeíta, la presencia del NaPA inhibe la formación del producto final, no así la del intermediario.)

El efecto del peso molecular se puede explicar por el hecho que en una solución de NaPA de peso molecular 25.000, a igualdad de concentración en peso con una solución de NaPA de peso molecular 4.000, hay seis veces menos centros de nucleación, en consecuencia las partículas finales serán apreciablemente más grandes y podrán aparecer como fase sólida.

La ausencia del efecto inhibitor para el caso del NaPSS puede ser explicada por el peso molecular relativamente alto y la mayor rigidez de esta molécula.

Para el caso del PVBTAcl, la razón principal por la cual no actúa como inhibidor es que sus grupos ionogénicos tienen la misma carga que el óxido en el medio ácido en el que se han llevado a cabo las síntesis.

- 1.- Smith, B.R. y Alexander, A.E., J. Coll. and Int. Science 34, 81 (1970).
- 2.- Williams, F.V. y Ruehrwein, R.A., J. Am. Chem. Soc. 79, 4898 (1957).
- 3.- Crawford, J.E., Crematy, E.P. y Alexander, A.E., Aust. J. Chem. 21, 1067 (1968).
- 4.- Sarig, S. y Kahana, F., J. of Crystal Growth, 35, 145 (1976).
- 5.- Breske, T.C., Materials Perf. 24, (1982).
- 6.- Chagnard, H.A., Shearer, B.L. y Tvedt, T.J., 41^o Annual Meeting Int. Water Conf. Pittsburgh, EE.UU. (1980).
- 7.- Baumgartner, E.C. y Torok, J., Int. Conf. on Decontamination of Nuclear Facilities., Niagara Falls, Canadá. (1982).
- 8.- Baumgartner, E.C. y Romagnolo, J.N., XVI Congreso Argentino de Química Córdoba (1982).
- 9.- Matijevic, E. y Schneider, P., J.Coll. and Int. Science 63, 509 (1978)
- 10.-Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 (1981).

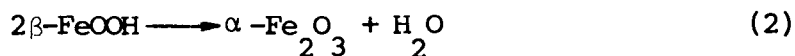
M.A. Blesa, M. Mijalchik, G.E. Rigotti**y M. Villegas*

Introducción

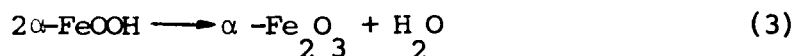
En contraste con la gran cantidad de estudios existentes sobre las transformaciones de óxidos de hierros en contacto con fases gaseosas, la información disponible sobre transformaciones de fase en medios hidrotérmicos es limitada. Sin embargo estos medios revisten especial importancia en los fenómenos de corrosión y pasivación de metales en sistemas de transporte de calor.

Las reacciones de transformación de fase de óxidos y oxohidróxidos de Fe(III) son complejas ya que presentan una gran variedad de mecanismos posibles, dando lugar a la formación de distintas fases, ya sea por un mecanismo de disolución-reprecipitación^{1,2} o por medio de transformaciones³ topotácticas si la relación estructural entre los óxidos es la adecuada .

Así en un trabajo previo², se encontró que por encima de los 100°C la akaganeíta (β -FeOOH), se transforma hidrotérmicamente en goetita (α -FeOOH) y hematita (α -Fe₂O₃), ecuaciones 1 y 2:



Los procesos (1) y (2) ocurren por un mecanismo de disolución-reprecipitación, puede presentarse además un proceso topotáctico ecuación 3:



* Departamento Prospectiva y Estudios Especiales.

** Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

ya que ambos óxidos tienen una estrecha relación estructural. La naturaleza y proporción de las distintas fases formadas en las reacciones (1) y (2) dependen de las condiciones experimentales mientras que la reacción (3) es independiente de dichas condiciones y es una transformación directa adicional.

En el presente trabajo se estudia la cinética de transformación de akaganeíta en magnetita en suspensiones acuosas que contienen hidracina a 100 °C en soluciones neutras y alcalinas.

Parte experimental

La síntesis del óxido (β -FeOOH) se realizó siguiendo un método de Matijevic⁴, consistente en una hidrólisis forzada y posterior envejecimiento a 100 °C durante 24 hs., de una solución 0,3162 M en FeCl₃ y 0,0120 M en HCl. El óxido fue separado de la solución madre por centrifugación, lavado reiteradas veces con agua bidestilada y secado en estufa a 70 °C. Su caracterización se realizó mediante difracción de Rayos X (método de Debye-Scherrer) y químicamente dosando Fe³⁺, para lo cual se disolvió el óxido en HCl 6 N, y se determinó hierro total espectrofotométricamente con ácido tioglicólico en medio amoniacal.

La morfología del óxido fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido en un microscopio Jeol JSM - 25 SII. Para esto se suspendieron pequeñas cantidades de óxido en acetona, se sembró sobre portamuestras y se metalizó con Au-Pd. Antes de la siembra, las muestras fueron colocadas en un baño ultrasónico durante 5 minutos para lograr una buena dispersión.

Se realizaron medidas de área superficial por el método B.E.T.²⁻¹ en un equipo Micromeritics; el área medida fue de $30,75 \pm 0,25 \text{ m}^2/\text{g}$

Se determinó también una curva de distribución de tamaño mediante un equipo Sedigraph 5000 del grupo de materiales combustibles (C.A.C.).

El sistema en estudio consiste en una suspensión (perfectamente dispersada mediante ultrasonido) de 222mg de β -FeOOH en 25 cm³ de hidracina 1 y 0,1 M. Se fija el pH deseado, se trasvasa a ampollas de vidrio que se cierran a la llama y se colocan en un baño termostático a $100 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

La fracción másica de cada fase en la mezcla se determinó obteniendo el diagrama de difracción de Rayos X por el método de Debye-Scherrer. Independientemente se realizaron mediciones de patrones con mezclas conocidas de óxidos y se construyeron gráficos de calibración de relación de áreas de picos escogidos en función de la relación másica. En el caso más estudiado de mezclas akaganeíta/magnetita los picos empleados fueron los correspondientes a los espaciados 3,311 Å y 2,996 Å.

Resultados y discusión

Las fotografías de difracción de Rayos X demostraron que, según las condiciones experimentales, la akaganeíta podía transformarse en hematita y/o en magnetita, apareciendo en ocasiones también picos atribuibles a la goetita.

Un estudio detallado, permitió demostrar que la aparición de hematita y goetita era altamente aleatoria y atribuible a complicaciones experimentales, mientras que la aparición de magnetita respondía a patrones bien reproducibles.

Una de las dificultades del presente estudio fué el desarrollo de un procedimiento de seguimiento cuantitativo de las fracciones másicas de cada óxido. Esto pudo lograrse con el método descrito en la parte experimental.

En general, se observó que en las soluciones más concentradas de hidracina (ensayos relativamente cortos) la aparición de hematita es poco frecuente y en cambio se vuelve más importante en las soluciones más diluídas. El pH se correlaciona también con la aparición de hematita, que

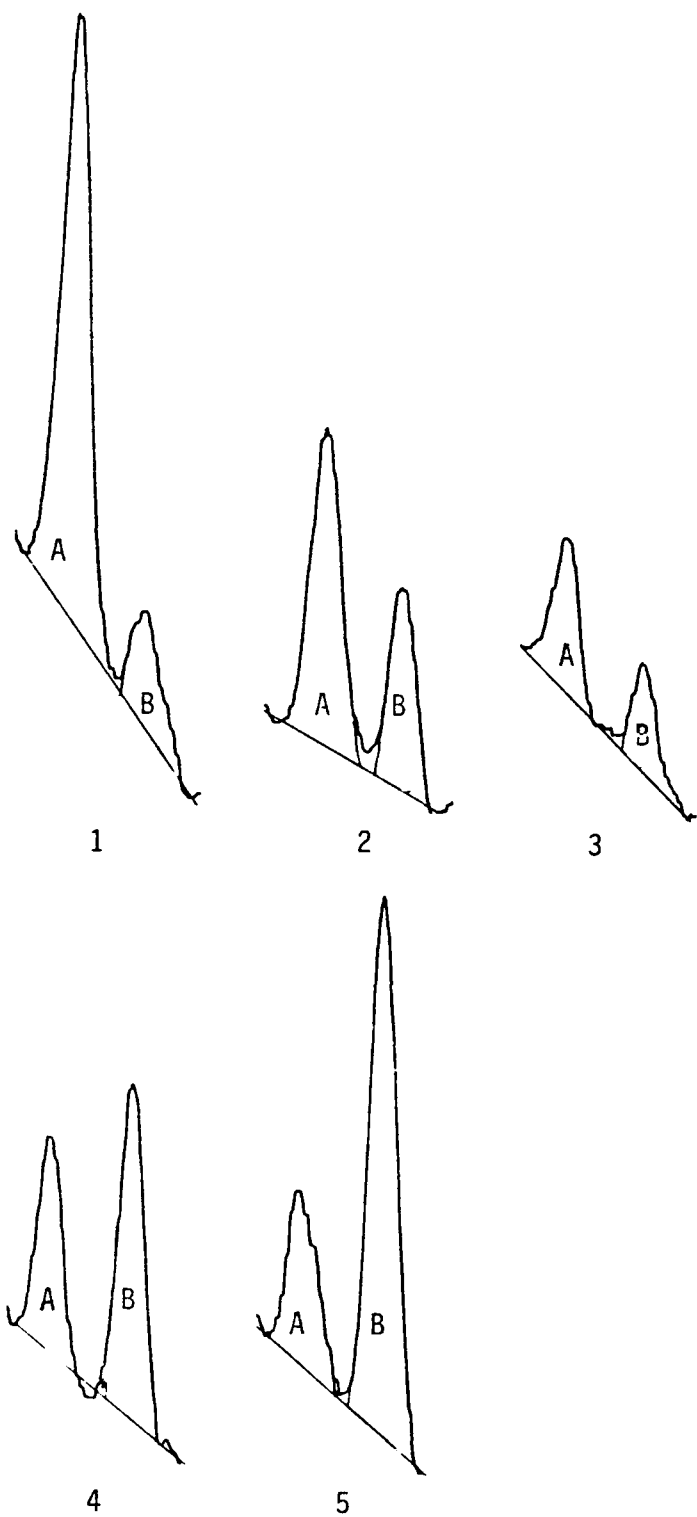
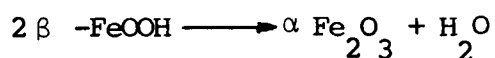


FIGURA 1

A: picos correspondientes a la akaganeita
B: picos correspondientes a la magnetita

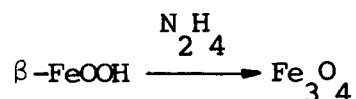
es más frecuente en las soluciones más ácidas.

Ambos hechos llevan a concluir que la aparición de hematita está gobernada por la etapa de nucleación; si por cualquier motivo se generan núcleos de hematita, la akaganeíta se transforma con facilidad en esta fase por disolución y posterior reprecipitación. Esto se correlaciona bien con la transformación:



estudiada por nosotros¹ y otros⁵, en medio fuertemente ácido. Debe notarse que la disminución del pH produce un aumento en la solubilidad de la akaganeíta y eso debe acelerar la transformación.

En el caso de la transformación:



la Figura (1) muestra la evolución de los picos 3,311 Å y 2,996 Å en función del tiempo a pH = 10,5, $\text{NH}_2\text{OH} = 0,87 \text{ M}$ y 100 °C.

A otros valores de pH y con la misma concentración de hidracina se obtienen resultados similares.

La curva de calibración demuestra que en mezclas al 50 %, la relación de áreas de ambos picos es 0,69; por este motivo se ha graficado la relación $A_{\text{mag}} / (A_{\text{mag}} + 0,69 A_{\text{ak}})$ en función del tiempo

La Figura (2) muestra que existe una buena relación lineal.

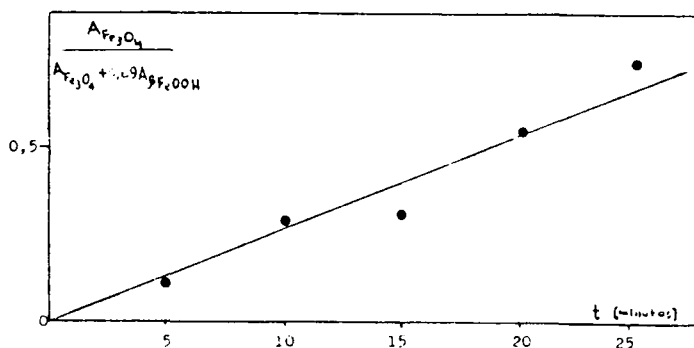
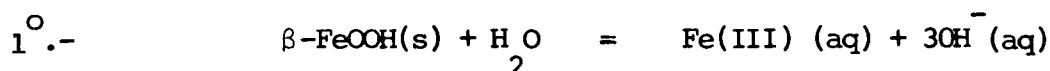
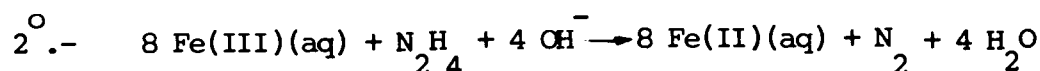


FIGURA 2

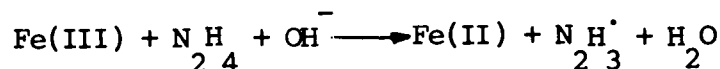
En otros casos la relación no es tan buena, probablemente por la indefinición de la línea de base que limita el área a medir; de cualquier manera la relación lineal parece ser real y la misma implica que la velocidad del cambio de fase es independiente del grado de transformación (y por lo tanto del área de la akaganeíta). Un mecanismo que explica los resultados es el siguiente:



El equilibrio de solubilidad de la akaganeíta se establece rápidamente, generando una concentración de Fe(III) independientemente de la cantidad de akaganeíta. Lógicamente, también se establecen todos los equilibrios hidrolíticos del Fe(III) de acuerdo al pH y la temperatura.

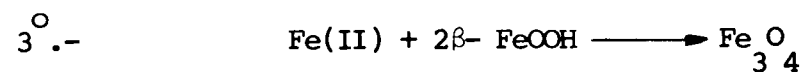


Este es un proceso complejo que ha sido estudiado por diversos autores^{6,11} Probablemente la velocidad global sea gobernada por



seguido por reacciones rápidas del radical $\text{N}_2\text{H}_3^{\bullet}$ ya sea para dar la estequiometría indicada arriba, o para generar otros productos de reacción.

La reducción de Fe(III) por hidracina sería entonces la etapa controlante de velocidad y a la misma seguiría como proceso rápido:



Nuestros resultados no aportan información sobre el mecanismo de este último paso, pero cabe destacar que en general se observa en las microfotografías electrónicas de barrido que la nueva fase se nuclea sobre la anterior.

Las variables de la solución (pH, T, N_2H_4) influyen en la

velocidad a través de su influencia sobre la constante de velocidad específica del proceso (2°), k , y sobre la solubilidad S del equilibrio (1°), ya que la velocidad es:

$$v = k[\text{Fe(III)}][\text{N}_2\text{H}_4] = k S [\text{N}_2\text{H}_4]$$

La influencia de $[\text{H}^+]$ sobre S determina un aumento de velocidad al disminuir el pH; de acuerdo a los resultados experimentales este efecto prevalece sobre el efecto inverso esperable para la dependencia de k con el pH.

Nuestros resultados actuales no nos permiten aún evaluar k , aún cuando se observa una fuerte dependencia de la velocidad con la concentración de hidracina; puede descartarse una dependencia con $c^{1/2}$ como cabría esperar para un proceso heterogéneo 12 .

La hematita es también reducida por la hidracina a magnetita, pero en este caso las temperaturas son más altas, por lo que el estudio se debe realizar en autoclaves. La mayor temperatura cumple la función de incrementar la solubilidad, inherentemente más baja de la hematita. Este sistema será estudiado en detalle en el futuro.

- 1.- E.K. de Blanco, M.A. Blesa y S.J. Liberman.; XVI Congreso Argentino de Química. Córdoba (1982).
- 2.- M. Mijalchik, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa.; XVI Congreso Argentino de Química. Córdoba (1982)
- 3.- J.D. Bernal, D.R. Dasgupta y A.L. Mackay.; Clay Miner. Bull 4 15 (1959)
- 4.- E. Matijevic y P. Scheiner.; J. Coll. Sci. 63 509 (1978).
- 5.- E. Matijevic.; J. Coll Inter. Sci. 84, 1 (1981)., R. Sapienszko, E. Matijevic.; J. Coll. Inter. Sci. 74, 405 (1980).

- 6.- W.C.E. Higginson y P. Wright.; J. Chem. Soc. 2, 1551 (1955).
- 7.- W.C.E. Higginson y D. Sutton.; J. Chem. Soc. 2, 1402-1406 (1955).
- 8.- W.C.E. Higginson, D. Sutton y P. Wright.; J. Chem. Soc. 2 1380-1386 (1953).
- 9.- J.W. Cahn y R.E. Powel.; J. Am. Soc. 76, 2568 (1954).
- 10.-D.R. Rosseinsky.; J. Chem. Soc. 4, 4685-4686 (1957)
- 11.-S.S. Gupta y Y.K. Gupta.; J.Chem. Soc. Dalton Trans. 547 (1983)
- 12.-E. Baumgartner, M.A. Blesa, R. Larotonda, J.H. Lesk y A.J.G. Maroto.
2^o Congreso Argentino de Fisicoquímica Carlos Paz (1980).

25. PRODUCTOS DE CORROSION EN CENTRALES NUCLEARES: ESTUDIOS
FUNDAMENTALES Y CONSECUENCIAS PRACTICAS.

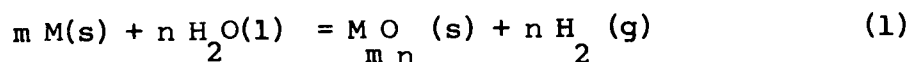
G.A. Urrutia, N.H. Piacquadio, D. Scopetta, A.E. Regazzoni,
E.B. Borghi, R.M. Larotonda, I.A. Funai, M.A. Blesa, A.J.G.
Maroto, E. Baumgartner, V.I.E. Bruyere y M. del V. Hidalgo.

Introducción

El Departamento Química de Reactores ha desarrollado sus actividades a lo largo de los últimos ocho años sobre la base de una mezcla adecuada de desarrollos y servicios por un lado con investigación básica orientada por el otro. La idea básica subyacente es que ambas actividades no se contraponen sino por el contrario se realimentan y permiten alcanzar niveles internacionales en las prestaciones ofrecidas a los usuarios. Existen ya algunos ejemplos claros al respecto que ilustran esta interrelación, y tal vez el más destacado se refiere a los productos de corrosión de los metales estructurales que circulan con el fluido de los circuitos primario y secundario. El presente trabajo es una reseña de los estudios básicos orientados y de los desarrollos y servicios en esa área, y busca ilustrar la interrelación entre ambos.

Los productos de corrosión en circulación (el "crud")

Los metales - excepto los preciosos - son inestables termodinámicamente en contacto con agua, ¹ y la posibilidad de su uso se debe a la formación de una película de óxido que separa el metal del agua, de manera que la reacción (1) ocurre a velocidades lo suficientemente bajas como para ser aceptables:



De cualquier manera existe un constante intercambio de materia

entre la película de óxido y el fluido en circulación, tal como se muestra en la Figura 1 (que se refiere al circuito primario). Una situación análoga se presenta en el circuito secundario, aun cuando los efectos de los campos de radiación no tienen en este caso importancia.

Una de las primeras tareas del Departamento Química de Reactores fue la demostración de la existencia real de partículas de óxidos metálicos en el fluido en circulación, usando la microscopía electrónica: La fotografía de la Figura 2 data de 1976, y permitió poner en evidencia la importancia de un riguroso control químico del circuito primario.

La comparación de la solubilidad de los óxidos de hierro con las cantidades totales de hierro transportadas por el circuito primario demuestra que una fracción apreciable - y probablemente mayoritaria - del hierro en circulación se encuentra asociado a estas partículas - el crud.

Transporte de actividad y crecimiento de campos de radiación

Una de las consecuencias del movimiento del crud es la diseminación de radioisótopos que se asocian al crud. En particular, el ^{60}Co en su forma iónica se incorpora al crud, en un proceso cuya primera etapa es la adsorción. La Figura 3 muestra los resultados de un estudio de la adsorción que corrobora la capacidad de las partículas de óxido de captar el ^{60}Co generado por corrosión. Estos resultados de laboratorio fueron confirmados en planta: Un estudio de la filtración de crud en la CNA I demostró que las partículas que contienen el hierro contienen también cobalto.

Una consecuencia práctica inmediata fue la evaluación de la eficiencia del sistema de limpieza de la Central Nuclear Atucha I. La remoción de los radionucleídos por el sistema TC depende de parámetros intrínsecos del sistema, y de la forma de la distribución de tamaño de partículas de crud. La Figura 4 señala algunas características determinadas en planta referidas a los factores de descontaminación del sistema de limpieza.^{5,6}

Una de las formas de generación de ⁶⁰Co es la activación de partículas de óxido depositadas sobre los elementos combustibles⁷. Uno de los logros tempranos del Departamento Química de Reactores fue la demostración de que las propiedades de la superficie de las partículas determinaban en gran medida la afinidad entre partículas y vainas de los elementos combustibles⁸. Se postuló un modelo sobre la base del esquema de la Figura 5: la interacción de las dobles capas eléctricas (de partículas y pared) define la energía atractiva o repulsiva que debe tenerse en cuenta. Para calcular esa energía en función del radio a de las partículas y de la distancia h partícula-pared, debe usarse las ecuaciones (2), (3) y (4):

$$V_T = V_A + V_R \quad (2)$$

$$V_A = A \frac{1}{2} \ln (h+2a)/h - \frac{1}{2} (a/h) (h+a)/(h+2a) \quad (3)$$

$$V_R^{HHF} = (\epsilon a/4) (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left(\frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \right) \times \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + \ln \left\{ \frac{1 - \exp(-\kappa h)}{1 + \exp(-\kappa h)} \right\} \quad (4)$$

y para ello es necesario conocer los potenciales superficiales ψ_1 y ψ_2 , como función del pH y de la temperatura. En (2)-(4), V_T es energía de interacción total, V_A es la energía atractiva debida a fuerzas de dispersión de London, A es la constante de Hamaker, E es la constante dieléctrica, y κ^{-1} el espesor característico de la doble capa. Los potenciales ψ_1 y ψ_2 fueron determinados en el laboratorio^{9,10} para óxidos de hierro (Fe_3O_4 y Fe_2O_3) y para el dióxido de circonio, tal como se muestra en las Figuras 6 y 7. Los cálculos realizados con las ecuaciones (2)-(4), que se ilustran en la Figura 8, permitieron predecir las características del fenómeno de deposición de partículas sobre los elementos combustibles, al ser combinadas con modelos sencillos de deposición de partículas desde flujos turbulentos^{9,12}.

Paradójicamente estos resultados, que fueron recogidos y ampliados por grupos de otros países,^{13,14} condujeron poco a poco a la conclusión que Atucha I era atípica en cuanto a la generación de ⁶⁰Co, y que el modelo mencionado no era adecuado para ese caso^{15,16,17}.

El modelado de la incorporación de cobalto al crud se hizo entonces sobre la base del cálculo del aporte de los elementos estructurales activados in situ, en el interior del núcleo del reactor. El crud sigue jugando un papel fundamental, ya que es el vehículo que transporta al ⁶⁰Co, es mas, el modelo desarrollado usa como parámetro experimental esencial el contenido de cobalto del crud.

La compatibilización del modelo con las mediciones experimentales condujo a la identificación semicuantitativa del aporte de ⁶⁰Co de los diversos mecanismos, que se muestra en la Tabla I ¹⁵. El resultado fue una útil herramienta de diseño para Atucha II.

La disolución de óxidos y la descontaminación

Las dificultades para encontrar solventes químicos adecuados para procesos de descontaminación son bien conocidos. Por eso nuestro enfoque consistió en un estudio básico preliminar de síntesis de óxidos metálicos (crud sintético) ^{18,19} y de los mecanismos de disolución de los mismos ²⁰. Ello permitió la identificación de la capacidad de los iones Fe(II) de acelerar notablemente los procesos de disolución (21), (22), (23), (24), ver Figura 9. Estos estudios básicos fueron la fundamentación de los procesos de descontaminación desarrollados en el Departamento Química de Reactores (25), (26).

Conclusiones

Los ejemplos anteriores que distan de ser los únicos, han ilustrado el enfoque básico del Departamento Química de Reactores consistente en estudios fundamentales orientados, coordinados con el uso práctico de la información generada.

TABLA 1

Relación (R) de ^{60}Co producido por activación de crud al ^{60}Co producido por liberación de estelita activada in situ

Masa de crud depositada sobre los E.C. (kg/año)	Actividad específica del crud (Ci/kg)	Contenido de Co en el crud %	Estelita liberada del núcleo (kg/año)	Estelita liberada de componentes extranucleares	Metales liberados por los componentes estructurales kg/año	R
10	60	4,5	50	0,2	0,2	0,03
10	60	6,5	50	0,4	0,2	0,06
10	30	4,5	50	0,3	0,1	0,25
10	30	6,5	50	0,5	0,1	0,40
20	60	4,5	50	0,2	0,2	0,06
20	60	6,5	50	0,4	0,2	0,13
20	30	4,5	50	0,3	0,1	0,45
20	30	6,5	50	0,5	0,1	0,80

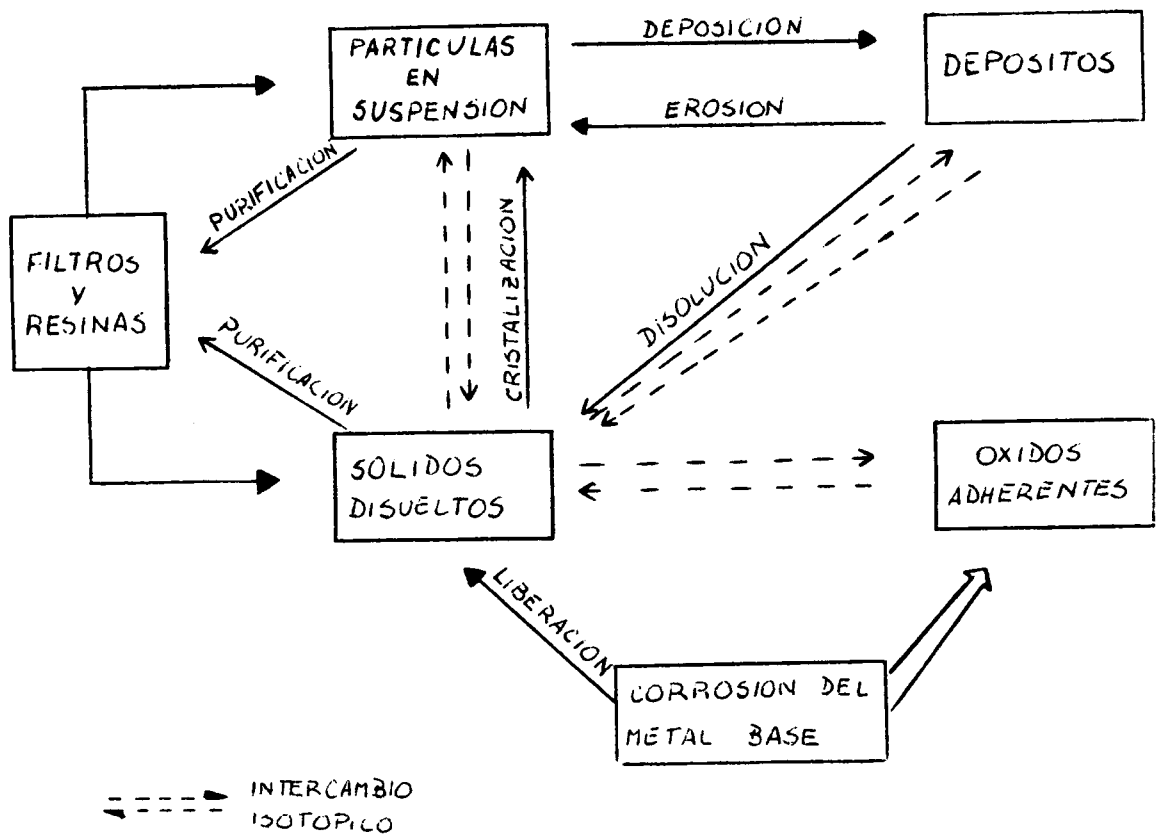


Figura 1.- Intercambio de materia en el circuito primario de una central nuclear

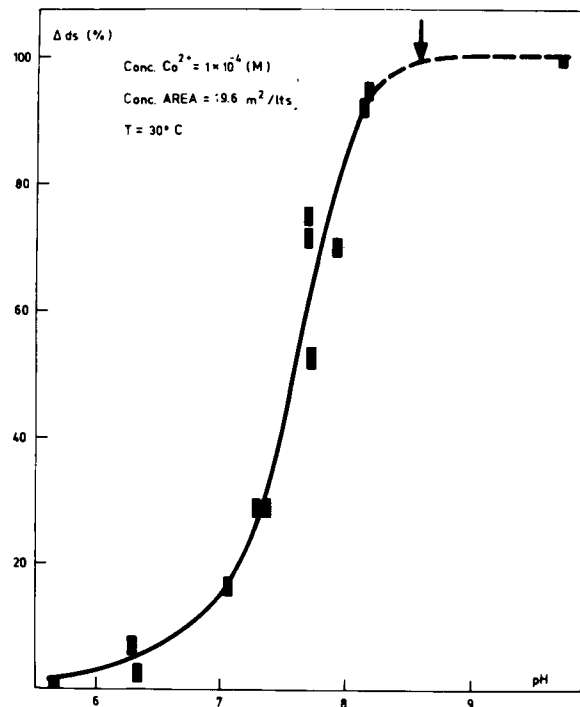
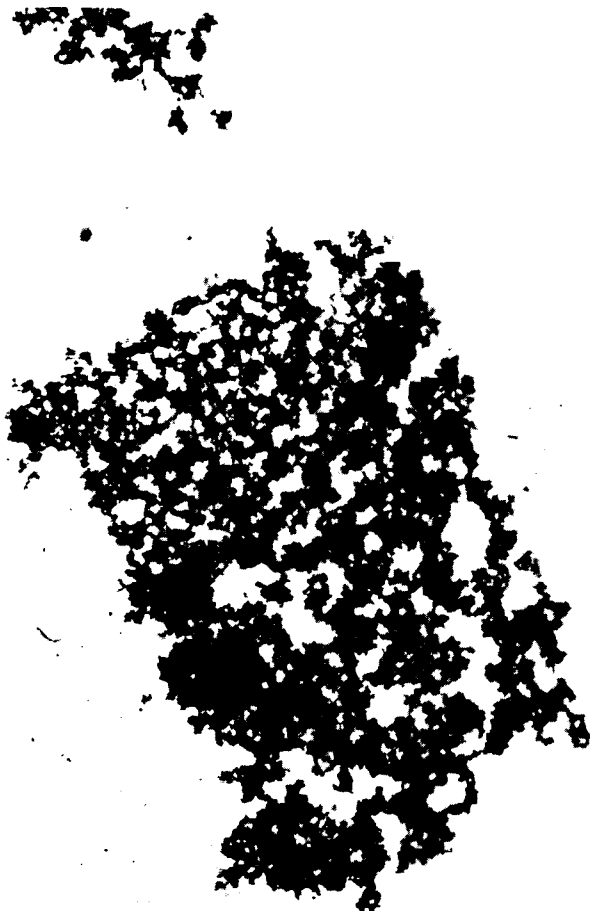


Figura 2.- Microforografía electrónica de partículas de crud de la C.N.Atucha I. Figura 3.- Dependencia del pH de la adsorción de $Co(II)$ sobre crud sintético.

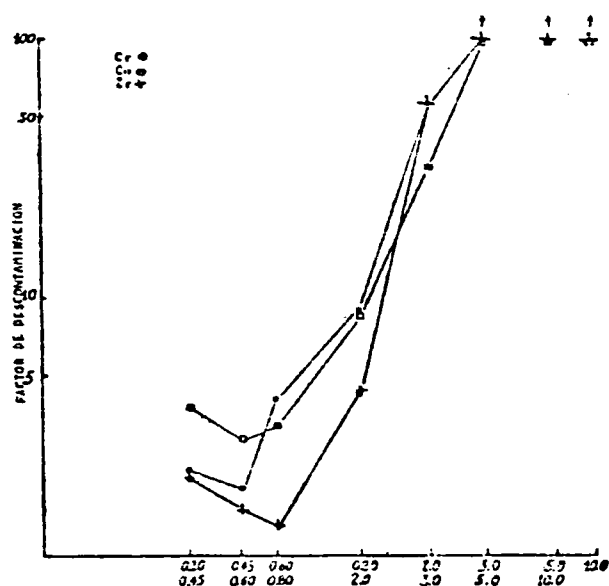


Figura 4.- Factores de descontaminación alcanzados por el sistema de limpieza TC del circuito primario de la C.N. Atucha I en función del tamaño de las partículas (crud) transportadoras de la radiactividad.

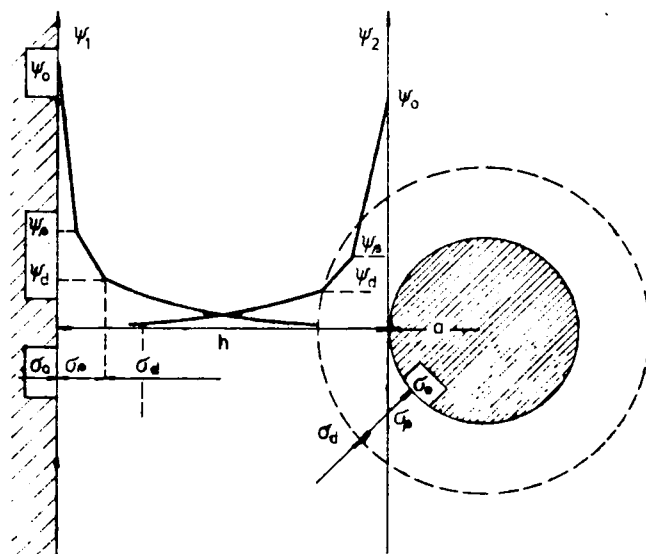


Figura 5.- Esquema de la interacción de las dobles capas eléctricas asociadas a una partícula de crud y a pared colectora; las letras representan potenciales en los planos caracterizados por los subíndices, y las letras son las correspondientes densidades de carga.

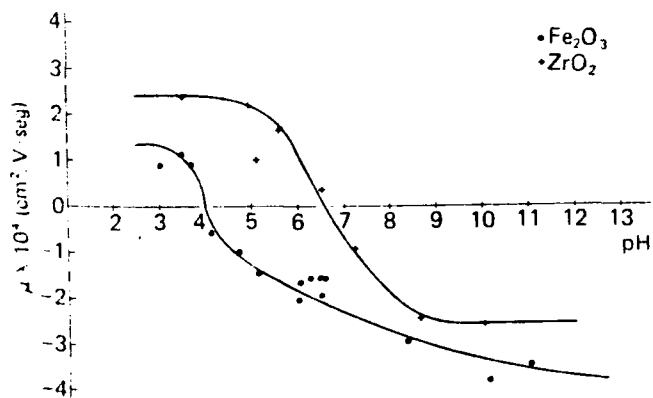


Figura 6.- Movilidades electroforéticas de partículas de crud sintético (óxido de hierro) y de dióxido de circonio (valores empleados en el cálculo de los potenciales involucrados en las ecuaciones (2) y (4)).

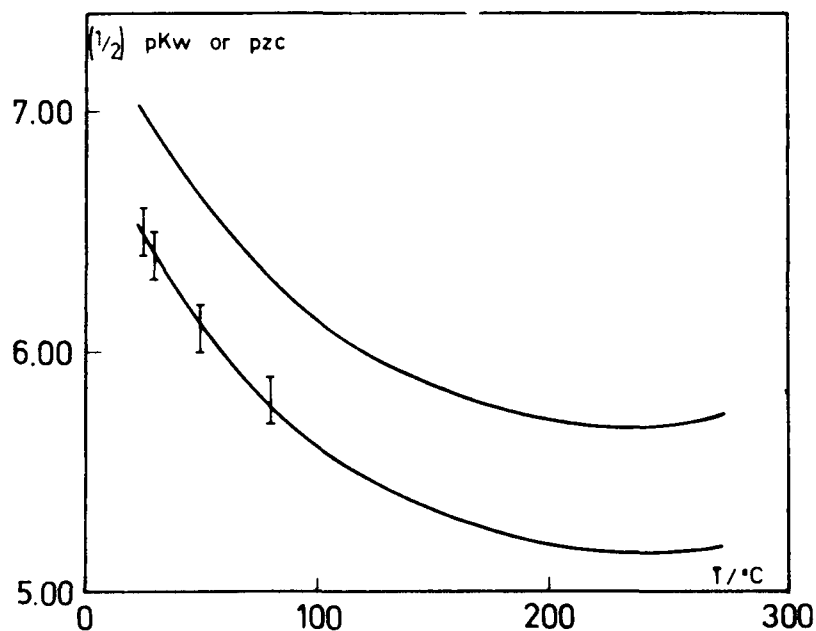


Figura 7.- Variación del punto de carga cero (valor del pH al cual el potencial superficial se hace cero) con la temperatura del ZrO_2

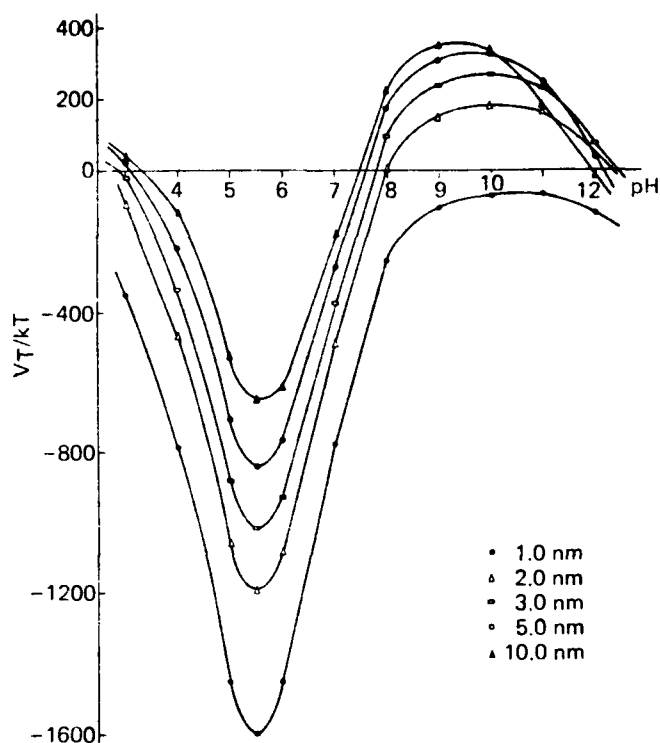


Figura 8.- Energía de interacción total entre una partícula de crud sintético y la superficie de un elemento combustible en función del pH de la solución, para diversas distancias de acercamiento (valores negativos indican atracción).

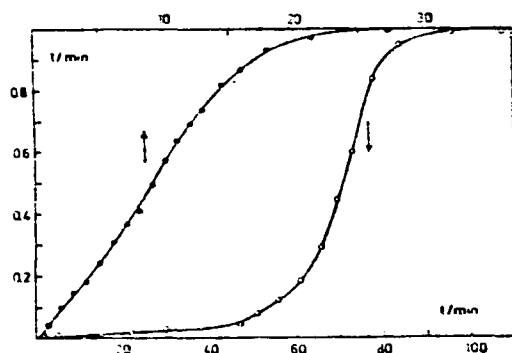


Figura 9.- Fracción de la masa total de crud sintético disuelto en función del tiempo por soluciones de ácido oxálico con (●) y sin (○) sal ferrosa agregada.

- 1.- M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"; Segunda Edición, NACE & CELEBECOR Ed. (1974).
- 2.- Blesa, M.A., Fernández Prini, R., Díaz, E., Maroto, A.J.G., Roumigiére, F.M. y Sainz, A., Informe IN-QR-C3 (1977).
- 3.- Blesa, M.A., Larotonda, R.M. Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E. Colloids Surf. 5, 197 (1982).
- 4.- Blesa, M.A., Larotonda, R.M., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (San Carlos de Bariloche 1980).
- 5.- Blesa, M.A., Fernández Prini, R., Helzel García, L.J., Maroto, A.J.G., Roumigiére, F.M. y Sainz, R., IV Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (Alta Gracia, Córdoba, 1977).
- 6.- Blesa, M.A., Fernández Prini, R., Helzel García, L.J., Maroto, A.J.G. Roumigiére, F.M. y Urrutia, G.A., IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (San Carlos de Bariloche 1980).
- 7.- Lister, D.H., en "Chemistry in CANDUS", CRNL-1911 (1979).
- 8.- Maroto, A.J.G., Blesa, M.A., Passaggio, S.I. y Regazzoni, A.E., en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2" pag. 247 Ed: British Nuclear Society (1981)
- 9.- Urrutia, G.A., Passaggio, S.I., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A., Nucl. Sci. Eng. 84, 120 (1983).
- 10.-Passaggio, S.I., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. (San Rafael, Mendoza 1978).
- 11.-Passaggio, S.I., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (San Carlos de Bariloche 1980).
- 12.-Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Urrutia, G.A., IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (San Carlos de Bariloche 1980).
- 13.-Ishigure, K. y Kawaguchi, M., en "Influence of Water Chemistry on Fuel Element Cladding Behaviour in Water Cooled Power Reactors". IAEA (1980).

- 14.-Rodliff, G, en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.3.", Ed. British Nuclear Energy Society (1983).
- 15.-Blesa, M.A., Fernández Prini, R, Maroto, A.J.G. y Urrutia, G.A., X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca (1981).
- 16.-Urrutia, G.A., Maroto, A.J.G., Fernández Prini, R. y Blesa, M.A., Nucl. Technology 64, 107 (1984).
- 17.-Maroto, A.J.G., Urrutia, G.A., Fernández Prini, R. y Blesa, M.A., en "Influence of Water Chemistry on Fuel Element Cladding Behaviour in Water Cooled Power Reactors" IAEA. (1983)
- 18.-Maroto, A.J.G., Blesa, M.A. Regazzoni, A.E., y Urrutia, G.A., en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2". Ed. British Nuclear Society pag. 241 (1981).
- 19.-Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa M.A., y Maroto, A.J.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 (1981).
- 20.-Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., International Meeting on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls (Canadá) 1982.
- 21.-Baumgartner, E., Blesa, M.A., Marinovich, H. y Maroto, A.J.G. , Inorg.Chem. 22, 2224 (1983).
- 22.-Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., J. Colloid Interf. Sci.98, 295 (1984)
- 23.-Bruyere, V.I.E. y Blesa, M.A., J. Electroanal. Chem. en prensa.
- 24.-Blesa, M.A., Borghi, E.B. Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G, Morando, P.J., y Regazzoni, E.A., X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca (1981).
- 25.-Blesa, M.A., y Maroto, A.J.G., XI Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear Buenos Aires, (1982).
- 26.-Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., Patente de Invención Argentina N^o 227.255/82.

26. CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS, ESTRUCTURALES Y QUIMICAS DEL OXIDO GENERADO EN EL PRECONDICIONAMIENTO TERMICO DEL CIRCUITO DE TRANSPORTE DE CALOR DE LA CENTRAL NUCLEAR EMBALSE.

A.J.G. Maroto, R. Sainz*, M.A. Blesa, E. Rascón* y R.M. Larotonda

Introducción

El procedimiento de pre-tratamiento térmico del circuito refrigerante de la C.N.E. ha sido descrito en una presentación a una Reunión Científica de la A.A.T.N.¹. Básicamente, el método emplea las propiedades disolventes del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) a temperaturas próximas a 150 °C para limpiar de óxidos suspendidos y adheridos el sistema, y la descomposición redox de los complejos férricos de EDTA a temperaturas superiores a 220 °C², para generar magnetita en forma de una capa fina y adherente. La naturaleza de la capa formada es de importancia en varios contextos: (1) la misma debe ser adecuadamente protectora, para evitar la corrosión de las superficies del sistema en el lapso que media entre el acondicionamiento y la operación del sistema en caliente; (2) sus características determinan el contenido en crud del refrigerante, y a través de ello definen la velocidad de crecimiento de los campos de radiación; (3) su contenido en impurezas, especialmente cinc, debe ser cuidadosamente controlado para evitar que por activación de las mismas se generen dosis adicionales en operación. En este trabajo se presentan y discuten las mediciones que permitieron caracterizar el óxido formado estructural, morfológica y químicamente.

* Central Nuclear Embalse.

Métodos empleados

Las muestras analizadas corresponden al óxido recogido en una membrana de acetato de celulosa de 0,40 m de diámetro de poro instalada en el sistema tomamuestras del circuito primario.

Los métodos empleados fueron microscopía electrónica de barrido, difracción de Rayos X, fluorescencia de Rayos X, espectroscopía Mossbauer, análisis por absorción atómica y análisis químico convencional.

Resultados y discusión

Composición química

Se realizó un análisis cualitativo de la muestra por fluorescencia de Rayos X. Esta técnica es adecuada para detectar elementos metálicos, pero no aporta información cuantitativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Nótese que no se detecta cobalto, tal como cabía esperar de los materiales empleados. En cambio aparece cinc, elemento de importancia ya que genera ^{65}Zn por activación neutrónica. Para determinar cuantitativamente el contenido de cinc se disolvió una muestra pesada con el reactivo HCL 1:1, diluyéndose posteriormente y la solución resultante fue analizada por espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados indicaron un contenido de 0,64 % de cinc. Es interesante comparar con los resultados obtenidos durante el acondicionamiento térmico de la Unidad 4 de Bruce A. En ese caso no se determinaron valores absolutos, por lo que sólo cabe señalar las relaciones Zn/Fe: el valor informado fue $((\text{Zn})/(\text{Fe})) = 0,16 \pm 0,03$ muy superior al valor 0,0084 encontrado por nosotros en C.N.E. El origen de la diferencia debe buscarse en la comparación de la evolución de la concentración de cinc en el fluido durante el acondicionamiento. En la Figura 1 puede apreciarse que el alto contenido de Zn en Bruce A IV desaparece al calentar por encima de 150°C , es decir se incorpora al sólido depositado. Este depósito de cinc también tuvo lugar en la C.N.E., pero desde valores muy inferiores. El cinc incorporado es el responsable de la aparición de ^{65}Zn en la C.N.E. en los primeros meses

de operación (este es el período de interés, ya que el tiempo medio de este radioisótopo es de 244 días). Debe advertirse sin embargo que, dado que la actividad de ^{60}Co es baja en los reactores CANDU⁴, la contribución del ^{65}Zn puede ser importante aún para centrales con muchos años de operación; tal es el caso de la central Nuclear Rajasthan (India)⁵. Es sin duda de interés considerar la posibilidad de remover todos los sólidos disueltos nuevamente antes de calentar por encima de 150 °C cuando se observa que el nivel de cinc se mantiene estacionario en valores elevados, o sigue incrementando en el tiempo. La evolución temporal del cinc es muy variable; en Point Lepreau (Unidad 1) se observó un aumento prácticamente lineal durante la etapa isotérmica, pero no se observó ninguna disminución durante el calentamiento a 220 °C, indicando que el cinc no se incorporaba a la película de magnetita⁶. En cambio en Gentilli-2, la concentración de cinc se mantuvo en todo momento por debajo de los límites de detección⁷.

La caracterización de la composición química de los productos de corrosión se completa con la medición del contenido de cobalto, actualmente en curso.

Caracterización morfológica

Las Figuras 2 y 3 muestran microfotografías electrónicas de barrido de los productos de corrosión formados. La morfología apreciable en la Figura 2 es típica de cristales de magnetita, (cubo-octaedros)⁸. El tamaño de las partículas individuales puede estimarse en el orden de 0,1 µm; este valor es adecuado para dar origen a una película adecuadamente protectora, ya que cristales mayores generarían una capa con fallas.

Caracterización estructural

El diagrama de difracción de Rayos X obtenido sobre la muestra molida se presenta en la Figura 4. La posición de las

COMPONENTE MAYORITARIO	HIERRO
COMPONENTES MINORITARIOS	ZINC
	MANGANESO
	NIQUEL
	CROMO
TRAZAS	COBRE

Tabla 1

METODO	FORMULA CALCULADA
ANALISIS QUIMICO (RELACION Fe(III)/Fe(II))	$Fe_{2,95}O_4$
MOSSBAUER	$Fe_{2,95}O_4$
PROMEDIO DE ANALISIS QUIMICO Y ABSORCION ATOMICA	$Fe_{2,8}O_4$

Tabla 2

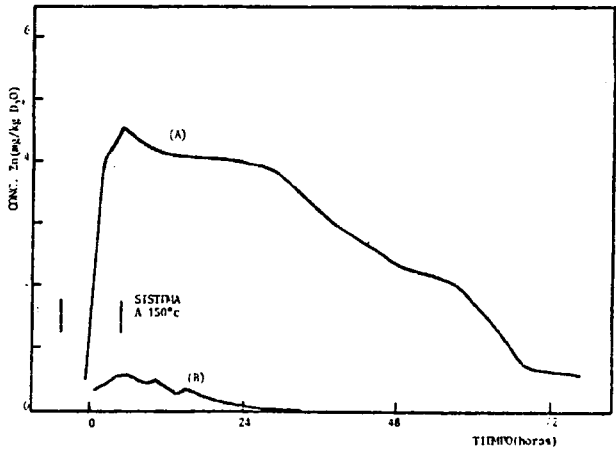
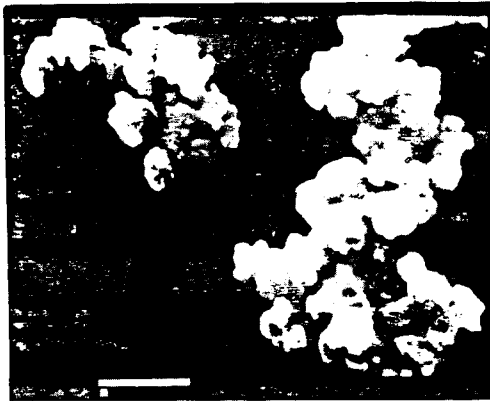
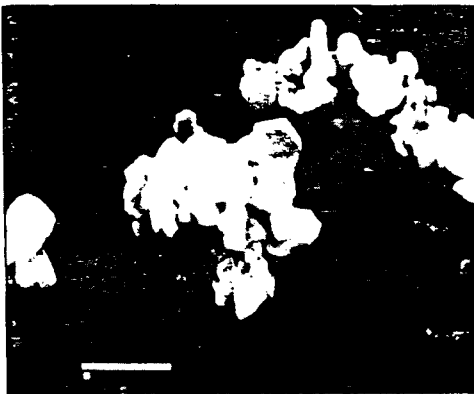


Fig.1: Evolución de cinc durante el preconditionamiento térmico en: (A) Bruce a IV. (B) C.N.Embalse.



Figs. 2 y 3: Microfotografía electrónica de barrido de los productos de corrosión formados en el preconditionamiento térmico de la C.N.E.

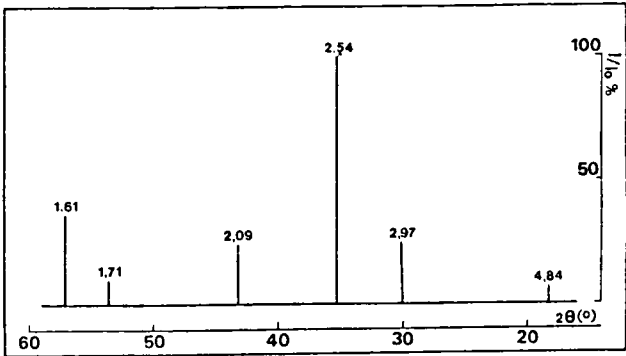


Fig. 4: Diagrama de difracción de Rayos X de la magnetita formada

líneas señala sin duda una estructura de tipo espinela, $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, pero no aporta información sobre x , que puede variar entre 0 (para la magnetita estequiométrica Fe_3O_4) hasta 0,33 (para la maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

El espectro Mossbauer muestra dos sextupletes parcialmente superpuestos, típicos de las estructuras $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Un sextuplete (A) es debido a los iones Fe(III) ubicados en huecos tetrahédricos y el otro (B) es debido a los iones Fe(III)/Fe(II) ubicados en huecos octaédricos; estos iones intercambian sus electrones con mucha facilidad, por lo que son indistinguibles. Las intensidades relativas de A y B permiten calcular los valores de x ya que este valor surge del reemplazo de n iones ferrosos por $2n/3$ iones férricos. En el presente caso el análisis de las intensidades conduce al valor $x = 0,037$, o sea la disminución del 11 % en la cantidad de iones ferrosos compensada por un incremento del 3,7 % en los iones férrico. Los estudios sobre las propiedades pasivantes de las capas protectoras de magnetita ha demostrado que la composición de la misma debe variar continuamente al avanzar desde el metal hasta el fluido, dando valores cada vez más altos de x , ya que la porción expuesta directamente al fluido debe estar enriquecida en Fe(III) . Como se ve, la capa formada en el procedimiento tiene la composición adecuada, por lo que cabe suponer que responde a la distribución de vacancias señaladas. En la Tabla 2 se muestra un resumen de nuestras mediciones.

Como conclusión general, cabe señalar que el estudio de la composición, morfología y estructura de la capa formada fue adecuada, confirmando la validez del método empleado, y sugiriendo que una mejora potencial del procedimiento puede provenir de la inclusión de especificaciones severas para el tenor de cinc disuelto antes de abandonar la etapa isotérmica y calentar a 220 °C.

- 1.- Ferraza, M.M., Rascón, H. y Sainz, R., XI Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, noviembre (1983).

- 2.- Motekaitis, R.J., Cox, X.B., Taylor, P., Martell, A.E., Milles, B. y Tvedt, T.J., Canad. J. Chem. 60, 1207 (1982).
- 3.- Tremblay, P., Report on the Na₂ EDTA Hot Conditioning of BNGS-A Unit 4, (1979)
- 4.- Montford, B., Proc. 1982 Conf. Uranium, Canadá, (1982).
- 5.- Lawrence, D.A. y Venkateswarlu, K.S., Reunión de especialistas de la OIEA, Leningrado, (1983).
- 6.- Quan, R., Report on the Hot Conditioning of Point Lepreau G.S., 1981
- 7.- Bergeron, M. y Leduc, R. "Heat Transport System Hot Conditioning Gentilly-2 Outlook" (1982).
- 8.- Blesa, M.A., Regazzoni, A.E., Urrutia, G. y Maroto, A.J.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 1981.

27. EL COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION COLOIDALES DEL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA I.

A.A. Klekl*, O. Agatiello*, L.J. Helzel García, G.A. Urrutia, J.G. Riesgo, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni y M. Villegas**.

Introducción

Desde el punto de vista de la generación de campos de radiación en el circuito primario, la Central Nuclear Atucha I es nítidamente distinta de otras plantas en operación. Si bien los niveles de productos de corrosión en el fluido en circulación son muy buenos, y el espesor de los depósitos sobre los elementos combustibles es pequeño, el crecimiento de los campos de radiación es alto. Nosotros hemos demostrado^{1,2} que el origen del problema son los componentes estelitados situados en el núcleo, que generan ⁶⁰Co por activación in-situ. Los fenómenos de corrosión y desgaste ponen en circulación ese radionucleído, conduciendo a su diseminación. No existe información sobre las partículas de crud (productos de corrosión en circulación) que corresponden a esta peculiar situación. El presente trabajo describe la distribución de tamaño de partículas, el comportamiento de las mismas en el sistema de limpieza, su composición radioquímica y su reactividad frente a solventes modelos. Los resultados actualizan la información dada en las referencias (3)-(6).

Análisis radioquímico

Los productos de la activación de metales originados por corrosión incluyen ⁵¹Cr, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn, ⁵⁶Mn, ⁵⁹Fe. Dejando de lado el ⁵¹Cr de vida media corta, predominan netamente el ⁶⁰Co y el ⁵⁶Mn. En general, el predominio del ⁶⁰Co parece más marcado que en la escasa información referida a otras plantas donde la activación in-situ puede descartarse^{1,2}.

* Central Nuclear Atucha I

** Departamento Prospectiva y Estudios Especiales

La Tabla I resume algunas observaciones a la fecha y muestra también la importante presencia de productos de fisión ($^{95}_{-1}\text{Zr}$). La actividad específica del ^{60}Co en el crud es actualmente 60 m Ci g⁻¹.

TABLA 1
Actividad de Crud en Atucha I

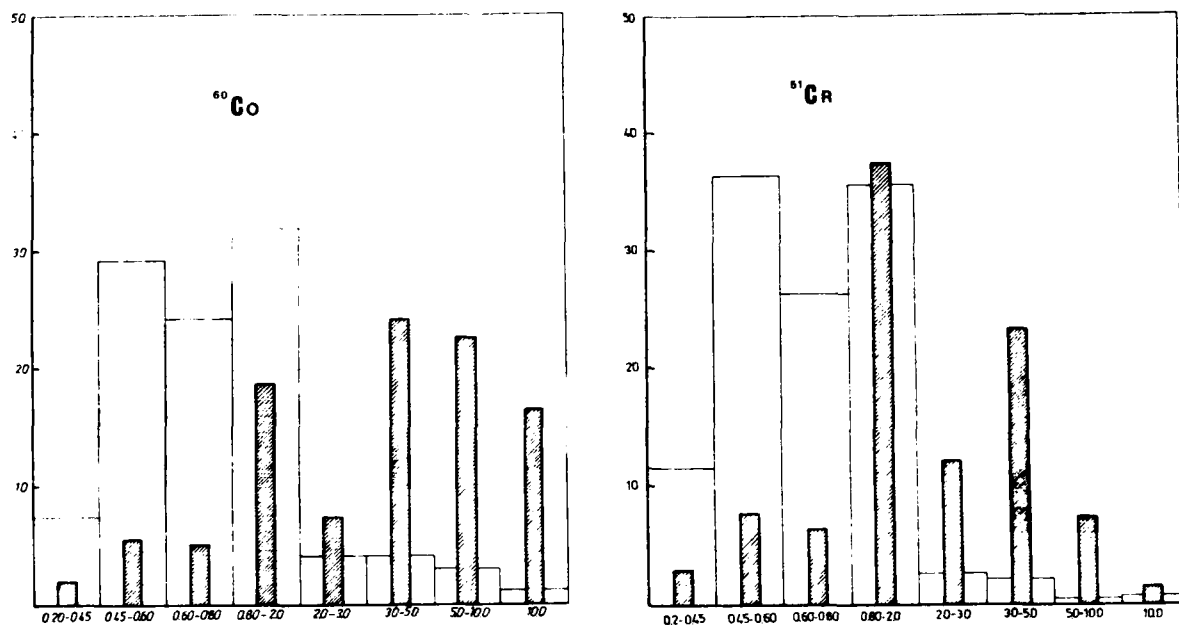
Nucleído	Actividad (relativa a ^{60}Co)
^{51}Cr	3.3
^{97}Zr	0.06
^{95}Zr	0.2
^{58}Co	0.008
^{54}Mn	0.005
^{59}Fe	0.014
^{124}Sb	0.09
^{56}Mn	1.45

Estructura del crud

De acuerdo a los resultados de difracción de Rayos X, la estructura básica es del tipo espinela, derivada de la magnetita Fe_3O_4 ; el crud contiene Fe, Ni y Cr en cantidades variables, y algunas observaciones sugieren la existencia de más de una fase sólida de estructura y composición distintas.

Distribución del tamaño de partículas

La heterogeneidad aludida queda confirmada por las funciones de distribución de ^{60}Co y ^{51}Cr , que se muestran en las Figuras 1 y 2 en forma de columnas rayadas. El ^{51}Cr aparece asociado a partículas más chicas que el ^{60}Co . En las mismas Figuras se muestra la distribución de actividades



FIGURAS 1 y 2.- Porcentaje de la actividad total de ^{60}Co y de ^{51}Cr en el crud asociada a diversos intervalos de tamaño de partícula en la C.N. Atucha I; rayado: a la entrada del sistema TC; sin rayar: a la salida del sistema TC.

a la salida del sistema de limpieza. Por su eficiencia mayor para partículas grandes, la actividad residual aparece ahora asociada a partículas menores: son las columnas vacías más anchas de las Figuras 1 y 2. En forma algo diferente, se muestra el mismo tipo de fenómeno en la Figura 3, correspondiente a otras condiciones operacionales. La conclusión adicional de importancia es que existe una correlación positiva entre ^{60}Co y ^{59}Fe , sugiriendo que ambos están incorporados en la fase tipo espinela.

Reactividad química del crud

Sorprendentemente, a la luz de la discusión anterior, si se filtra a través de membranas de $0.2\text{ }\mu\text{m}$ de poro una mezcla de suspensión de crud y reactivo de disolución (ácido tioglicólico), el ^{51}Cr y el ^{60}Co van

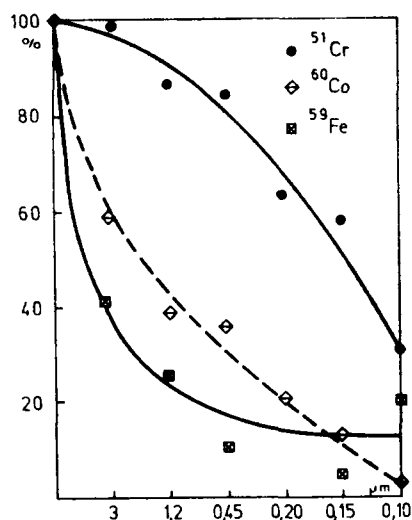


FIGURA 3.- Porcentaje de actividad residual en solución después de filtrar una muestra de sistema primario de la C.N. Atucha I a través de una serie de membranas de tamaño de poro decreciente.

aumentando en el filtrado de manera bastante similar. Dado que el ácido tioglicólico no es un reactivo adecuado para disolver al óxido de cromo, esto indica que el proceso de disolución del óxido de hierro va acompañado por la producción de partículas muy finas de óxido de cromo, que se liberan de aglomerados mayores.

El ^{95}Zr tiene un comportamiento bastante inerte, como cabe esperar en las condiciones del experimento. Este comportamiento puede tomarse como típico de los productos de fisión, y muestra que los reactivos adecuados para disolver las fases que contienen ^{60}Co (proveniente de los productos de corrosión) son en general inadecuados para los productos de fisión.

Conclusiones

Resta aún definir la posible presencia de cobalto metálico en el crud, pero sin duda por lo menos una fracción apreciable del cobalto se encuentra incorporado en la fase tipo espinela con el hierro y el níquel. Por contrapartida, el cromo y el circonio están presentes como fases independientes. Los tamaños de partículas determinados por filtración corresponden a agregados de partículas muy pequeñas, las fotografías obtenidas por microscopía electrónica confirman este hecho. Estos agregados son retenidos con mejor eficiencia por el sistema de limpieza que las partículas menores.

- 1.- Maroto, A.J.G., Urrutia, G.A., Fernández Prini, R. y Blesa, M.A.,
Proceedings of the Specialists Meeting on Influence of Water Chemistry
on Fuel Cladding Behaviour in Water Cooled Type Reactors (junio 1983)
IAEA Leningrad, USSR IWGFPT/17 p. 191.
- 2.- Urrutia, G.A., Maroto, A.J.G., Fernández Prini, R y Blesa, M.A.,
Nucl. Tech. 64, 107 (1984).
- 3.- Baumgartner, E., Blesa, M.A., Fernández, A.N., Helzel García, L.J.,
Klekl, A.A., Roumigiére F.M. y Sainz, R.A., VIII Reunión Científica
de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires (1979).
- 4.- Blesa, M.A., Fernández Prini, R., Helzel García, L.J., Maroto, A.J.G.,
Roumigiére, F.M. y Sainz, R.A., VI Reunión Científica de la Asociación
Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia, Córdoba (1977).
- 5.- Blesa, M.A., Fernández Prini, R., Helzel García, L.J., Maroto, A.J.G.,
y Urrutia, G.A., X Reunión Científica de la Asociación Argentina de
Tecnología Nuclear, Bahía Blanca (1981).
- 6.- Blesa, M.A., Helzel García, L.J., Maroto, A.J.G., Riesgo, J.G.,
Urrutia, G.A., Klekl, A.A. y Cesario, J., X Reunión Científica de la
Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca (1981).

28. CORROSION BAJO TENSION A 290°C DE LA ALEACION 800 EN AGUA CON ALTO CONTENIDO DE CLORUROS

A.M. Olmedo y N. Wieling*.

Introducción

Estudios realizados por el EPRI muestran que una de las mayores contribuciones a las fallas de los tubos de los generadores de vapor de los PWR, se debe a diversas formas de corrosión, principalmente corrosión bajo tensión, desgaste por fosfatos y denting.

La corrosión se produce fundamentalmente en lugares estancos o semiestancos de los G.V. donde se concentran por diversos mecanismos las especies agresivas que puedan entrar por ínfugas accidentales del agua de refrigeración de los condensadores, por ínfugas de aire que introducen oxígeno o por concentración de ciertos agentes químicos utilizados en el tratamiento del medio secundario. El efecto de estas especies agresivas, combinado con las tensiones residuales o inducidas durante el servicio pueden producir fisuración de los tubos de los G.V.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento a la corrosión bajo tensiones de la Aleación Incoloy 800 a 290 C. en agua desaerada, con el agregado de una amina volátil (hidrazina), alta concentración de cloruros, con y sin polarización anódica.

La aleación 800 ha sido y es empleada como material de los tubos de los G.V. de los PWR construídos por la firma KWU después del reactor de Obrigheim.

En cálculos realizados por Balakrishnan¹ se vió que ínfugas de agua de mar, en medio secundario tratado con aminas volátiles, conducían a soluciones ácidas con alta concentración de cloruros dentro de los

* Kraftwerk Union, Erlangen, República Federal Alemana.

crevices, en cambio ínfugas de agua de lago o río conducían a soluciones alcalinas pero también con alta concentración de cloruros dentro de los mismos.

El nivel crítico de cloruros para predecir fisuración. picado ó ambos es influenciado por la presencia de otros contaminantes tales como el oxígeno, que puede además producir corrosión bajo tensión si desplaza el potencial de corrosión del material a un rango de fisuración crítico. Muchos investigadores simulan la presencia de oxígeno polarizando anódicamente el corrimiento del potencial de corrosión en la dirección anódica.

Experimental

Se empleó la facilidad CERT instalada en KWU en el R 412² a la velocidad de deformación menor permisible correspondiendo a una velocidad de deformación inicial de $1.85 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Se realizaron ensayos CERT con probetas cilíndricas de Aleación Incoloy 800 en agua deionizada, deaerada, con y sin adición de cloruros (20.000 ppm), con hidracina a diferentes potenciales anódicos y a potencial de reposo. Asimismo se realizaron curvas de polarización a diferentes velocidades de barrido con una probeta no traccionada en el medio con cloruros. Las soluciones se prepararon con agua destilada y NaCl para darla concentración necesaria de cloruros. La concentración de hidracina en todos los casos era de 6 ppm. Mayores detalles experimentales se citan en (3).

Resultados y discusión

a) Ensayos CERT

La Tabla I muestra los resultados obtenidos

Los ensayos estándar en aire y en argón revelaron una gran ductilidad del material empleado. El ensayo en agua deionizada mostró una

superficie de fractura totalmente dúctil y prácticamente la misma reducción de área (R.A.) y elongación que los ensayos estándar.

En los ensayos realizados con el agregado de 20.000 ppm de cloruros en el medio, a potencial de reposo), se presentaron sólo fisuras secundarias en la zona de estrangulamiento o zona de inestabilidad plástica. La observación por SEM de la superficie de fractura de ambas probetas indicó una zona muy pequeña de fractura transgranular y el resto dúctil. Es importante notar que en ensayos de CERT de aceros inoxidables en medios con bajo contenido de oxígeno, no es inusual encontrar TSOC debido a los altos valores de deformación asociados con este ensayo, lo cual no refleja una susceptibilidad a la SCC, sino la extrema sensibilidad del método.

Se realizaron también ensayos con probetas dobladas en U en las mismas condiciones, a potencial de reposo, durante 30 días, y no se obtuvo ninguna indicación de corrosión bajo tensión confirmando los resultados obtenidos con el CERT.

El ensayo realizado a 220 mV anódicos presentó fisuras secundarias perpendiculares al eje de tracción no sólo en la zona del estrangulamiento, sino también en la zona de deformación uniforme. La profundidad máxima de fisura se encontró cerca de la zona de fractura siendo de 158 μm . La Figura 1 muestra la superficie de fractura, mientras que en la Figura 2 se observa la superficie lateral de la probeta con el óxido formado a este potencial. La Figura 3 ilustra la morfología del óxido.

La probeta ensayada a 290 mV anódicos presentó sólo una elongación del 3 %, su superficie de fractura es prácticamente perpendicular al eje de tracción. La R.A. se calculó utilizando el valor de elongación sin tener en cuenta la disolución producida. A este potencial se produjo una corrosión muy severa y la probeta se descascaró alrededor de la zona de fractura como se observa en la Figura 4.

b) Ensayos de polarización

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas a $0,55 \text{ mVs}^{-1}$, $0,10 \text{ mVs}^{-1}$ y cuasiestáticas. La Figura 5 muestra una de éstas. Todas las curvas mostraron una zona pasiva sin picos de pasivación y la corriente de pasivación disminuye al disminuir la velocidad de barrido. El potencial de picado no se pudo determinar exactamente mediante esta técnica y se obtuvo mediante curvas galvanodinámicas⁴. Trabajos realizados en aceros inoxidable muestran que el potencial de picado se corre hacia valores más negativos cuando actúan tensiones, asimismo se encontró que el potencial de reposo se corre hacia valores más positivos en las mismas condiciones^{5,6}. Consecuentemente la aplicación de tensiones tiende a juntar estos dos potenciales aumentando la posibilidad de fisuración por corrosión. Andressen y Duquette⁶ empleando acero SS304 en agua desaerada con 100 ppm de Cl^- , a 289°C encontraron que el potencial crítico para la iniciación de corrosión bajo tensión estaba en la vecindad del potencial crítico de iniciación de picado.

Conclusiones

A pesar de la alta concentración de cloruros se encontró una muy buena resistencia a la SSC de esta aleación, aún a potenciales anódicos.

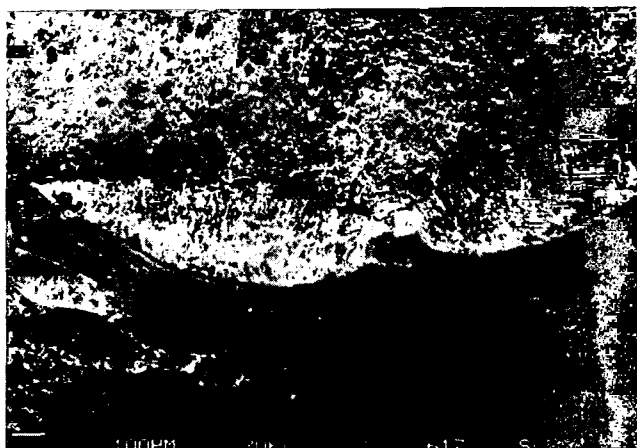
La agresividad del medio y la severidad del ensayo comienza a aparecer a los 220 mV anódicos, a 290 mV se encuentra que otras formas de corrosión se hacen tan importantes como la SSC.

Los datos publicados en la literatura sobre la influencia de los Cl^- en la corrosión bajo tensión de esta aleación (en agua, a alta T, sin polarización y con un contenido de Cl^- de hasta 100 mg/l) resumidos en un trabajo anterior⁷, muestran una excelente performance de la misma. Los resultados de este trabajo confirman estos datos.

- 1.- Balakrishnan, P.V., AECL Report Nro. 5849, Jun. 1978.
- 2.- Lausch, Batroff.; KWU Bericht R412/14/80.
- 3.- Olmedo, A.M., KWU Bericht R412/81/82.
- 4.- Stellwag, Merkel.; KWU Bericht R412/32/82.
- 5.- Kolotyarkin, Y., Proc. of the Conf. "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", Firminy, Francia, jun. 1973.
- 6.- Andresen, P.A., Duquette, D.J., Proc. of the Conf. on " Stress Corrosion Test Methods Meeting", sept. 1978, Firminy, Francia.
- 7.- Olmedo, A.M., KWU Bericht R412/67/82.



Figura 1.-
a) Superficie de fractura de la probeta ensayada a 220 mV.anódicos respecto del potencial de reposo.



b) Ampliación de la (a)

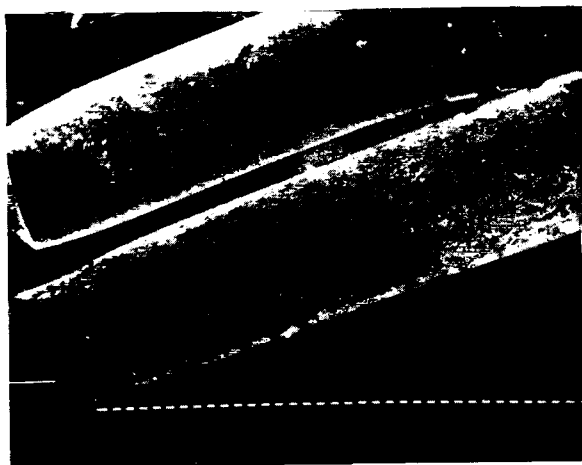


Figura 2. Superficie lateral de las probetas ensayadas a 150 mV y 220 mV anódicos respecto del potencial de reposo.

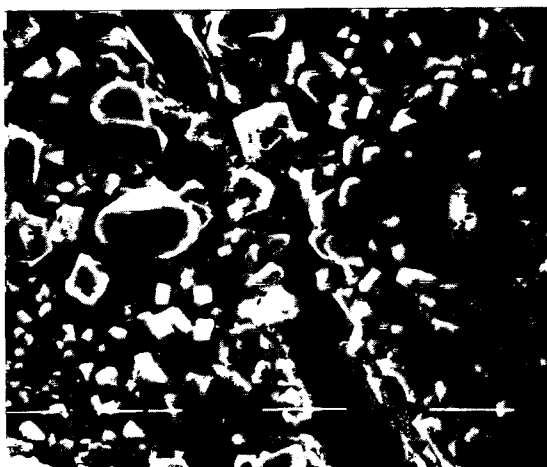


Figura 3. Morfología del óxido formado a 220 mV anódicos respecto del potencial de reposo

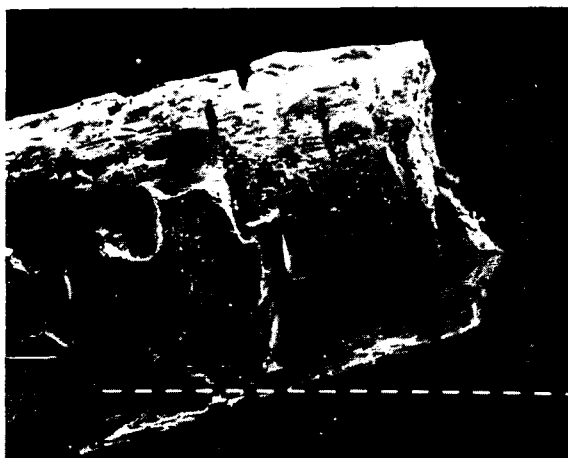


Figura 4. Probeta ensayada a 290 mV anódicos respecto del potencial de reposo.

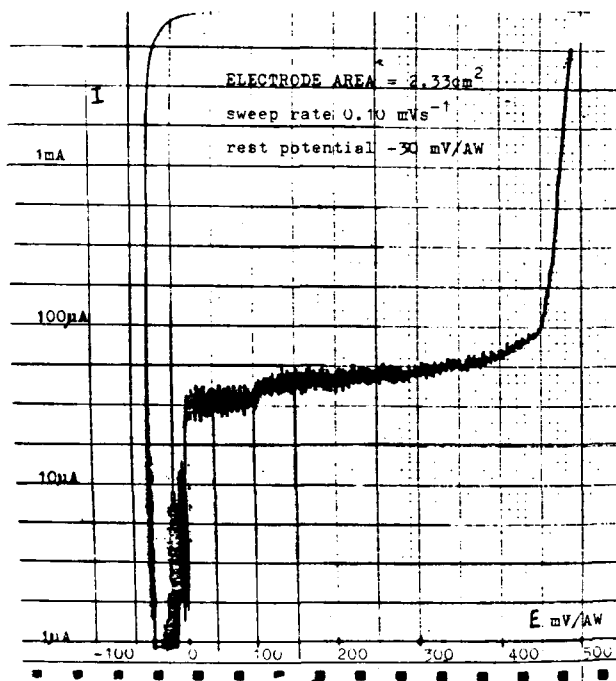


Figura 5. Curva de polarización anódica realizada a 0.10 mV s^{-1}

TABLA 1

Condiciones del ensayo	P (bare)	Pot. de re- poso (mv)	pH _{20°C} (25°C)	pH _{20°C} (25°C)	Reducción de área % no rota pe- ro estrinagu	Elongación %
Aire	1					>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	6,3	<3	3

Tabla 1. 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.

A. Iglesias y R. Fernández Prini.

Las reiteradas fallas de los folios de plata de las válvulas del presurizador, ocurridas en la Central Nuclear Atucha I dieron origen a un estudio de las posibles causas del fenómeno. El ataque preferencial en los bordes de la superficie expuesta al medio refrigerante, indujo a pensar en un proceso de corrosión galvánica.

En condiciones ambiente si el acero inoxidable y la plata estuvieran en contacto, la plata actuará como cátodo (más noble) y se producirá disolución del acero inoxidable. Sin embargo, las condiciones de operación del presurizador en cuanto a temperatura, contenido de oxígeno y electrolitos, hacen aconsejable evaluar experimentalmente la situación real.

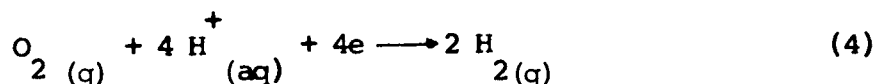
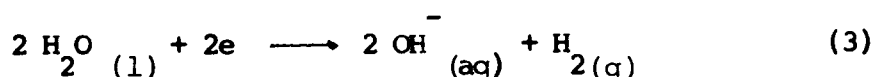
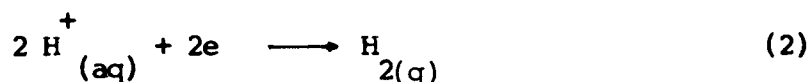
Como antecedente cabe mencionar la experiencia análoga descrita por Hill¹. Ensayando materiales para recubrimiento de autoclaves de acero inoxidable, este autor encontró un severo ataque sobre la plata, cuando operaba a alta temperatura en presencia de oxígeno, en soluciones alcalinas.

Corrosión galvánica:

Cuando un metal es puesto en contacto con una solución electrolítica, el proceso que ocurre se debe a la combinación de dos reacciones, por un lado oxidación del metal (proceso anódico)



Por otro, el proceso catódico de reducción, el que dependiendo del medio puede ser descrito por alguna de las siguientes reacciones:



La velocidad de estas reacciones depende entre otras cosas del potencial eléctrico a que está sometido el metal. El potencial de reposo que adopta un metal en un medio dado (potencial de corrosión), está regido por el acoplamiento de las reacciones anódica y catódica, bajo la condición de que la corriente anódica sea de idéntico valor que la catódica, dando una corriente nula.

Si dos metales que en un estado medio, poseen sus respectivos potenciales y corrientes de corrosión, son puestos en contacto en el mismo medio, se verifican los siguientes cambios:

El metal más noble, donde ocurre el proceso catódico disminuye su corriente de corrosión, mientras que el menos noble donde ocurre la disolución anódica, la aumenta.

La relación entre el potencial eléctrico del metal y la corriente generada por el proceso, puede ser descripta por la ecuación

$$E = E_o + b \log \frac{I}{I_o}$$

donde E es el potencial aplicado, E_o el potencial de reposo, I la densidad de corriente, e I_o densidad de corriente correspondiente al potencial de corrosión. La Figura 1 es un esquema del proceso.

Experimental

Los ensayos fueron realizados sobre láminas de plata, de oro y láminas de plata recubiertas con oro, con el objeto de evaluar el recubrimiento como una posible solución al problema.

Las mediciones de corriente generada por el par galvánico fueron realizadas con un potencióstato marca LyP, utilizando una autoclave con circulación operando a dos temperaturas 70 y 220 °C con solución de hidróxido de sodio (pH 10,5).

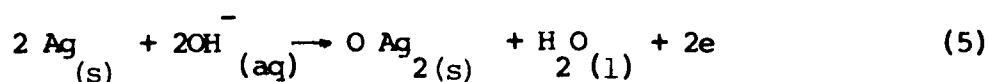
Mediante burbujeo con nitrógeno en una columna por la que fluye la solución que ingresa al autoclave, se controló el contenido de oxígeno.

Los resultados obtenidos indican que solamente la plata a alta temperatura en presencia de oxígeno se comporta como ánodo frente al acero inoxidable.

Discusión

Los estudios electroquímicos sobre plata en medio alcalino a alta temperatura, realizados por MacDonald y Col³ permitieron conocer la cinética del proceso de oxidación y reducción a diversas temperaturas y en particular los potenciales a los que tales reacciones ocurren.

Así los valores para la reacción:



Se encuentran en la Tabla 1

TABLA 1

T (K)	298	348	388	428	458	478
E_V (voltios)	0.60	0.42	0.35	0.26	0.17	0.14
E_C (voltios)	0.51	0.34	0.28	0.20	—	0.05
E_T (voltios)	0.55	0.366	0.254	0.140	0.06	0.00

E_V : potencial por voltametría cíclica para Ag en OHK, 1mol/dm³

E_C : potencial por carga galvanostática para Ag en OHK, 1mol/dm³

E_T : potencial por cálculo termodinámico a pH 10.5

(todos los valores referidos al electrodo normal)

Los mismos autores⁴ han analizado un trabajo de cálculos termodinámicos sobre el sistema $\text{Ag-H}_2\text{O}$ a altas temperaturas en base a los cuales se han podido calcular los valores de potencial para la reacción (5) a varias temperaturas y un pH de 10,5. Estos valores están incluidos en la Tabla 1.

Extrapolando los valores termodinámicos, el potencial correspondiente a una temperatura de 275°C es aproximadamente de -200 mv.

Los aceros inoxidables en medios acuosos presentan a altas temperaturas, una marcada variación de potencial cuando varía el contenido de oxígeno⁶⁻⁷⁻⁸.

En la Figura 2 se muestra tal variación para el acero AISI 304 en agua de alta pureza a 107°C y 274°C .

Con la finalidad de explicar el resultado de nuestras experiencias se ha incluido en la misma el potencial termodinámico a esas temperaturas y pH 10.5, se puede apreciar que a temperaturas del orden de 100°C , el potencial de oxidación de la plata es lo suficientemente elevado como para ser alcanzado por el potencial desarrollado sobre el acero en todo rango de concentraciones de oxígeno considerado.

La situación es diferente a alta temperatura, donde una concentración de oxígeno comprendida entre 30 y $80\text{ }\mu\text{g/kg}$ permite que se alcance el potencial de oxidación de plata.

Surge como resultado que en presencia de oxígeno el uso de plata en medios alcalinos a alta temperatura es desaconsejado, siendo el recubrimiento con oro una alternativa válida.

- 1.- Hill, V.G., J. Electrochem Soc. (115), 720 (1968)
- 2.- Galvanic and Pitting Corrosion ASTM 576, p. 7 Edl Baboian, R.,
France, W.D., Lowe, L.C. y Rymewicz, J.F.
- 3.- Pound, B.G., MacDonald, D.D., Tomlinson, J.W., Electrochimica Acta 25,
1293 (1980).
- 4.- Pound, B.G., MacDonald, D.D., Tomlinson, J.W., Electrochimica Acta
24, 929, (1979).
- 5.- Indig, Mackie, A.S., Corrosion Nace 35, 288 (1979).

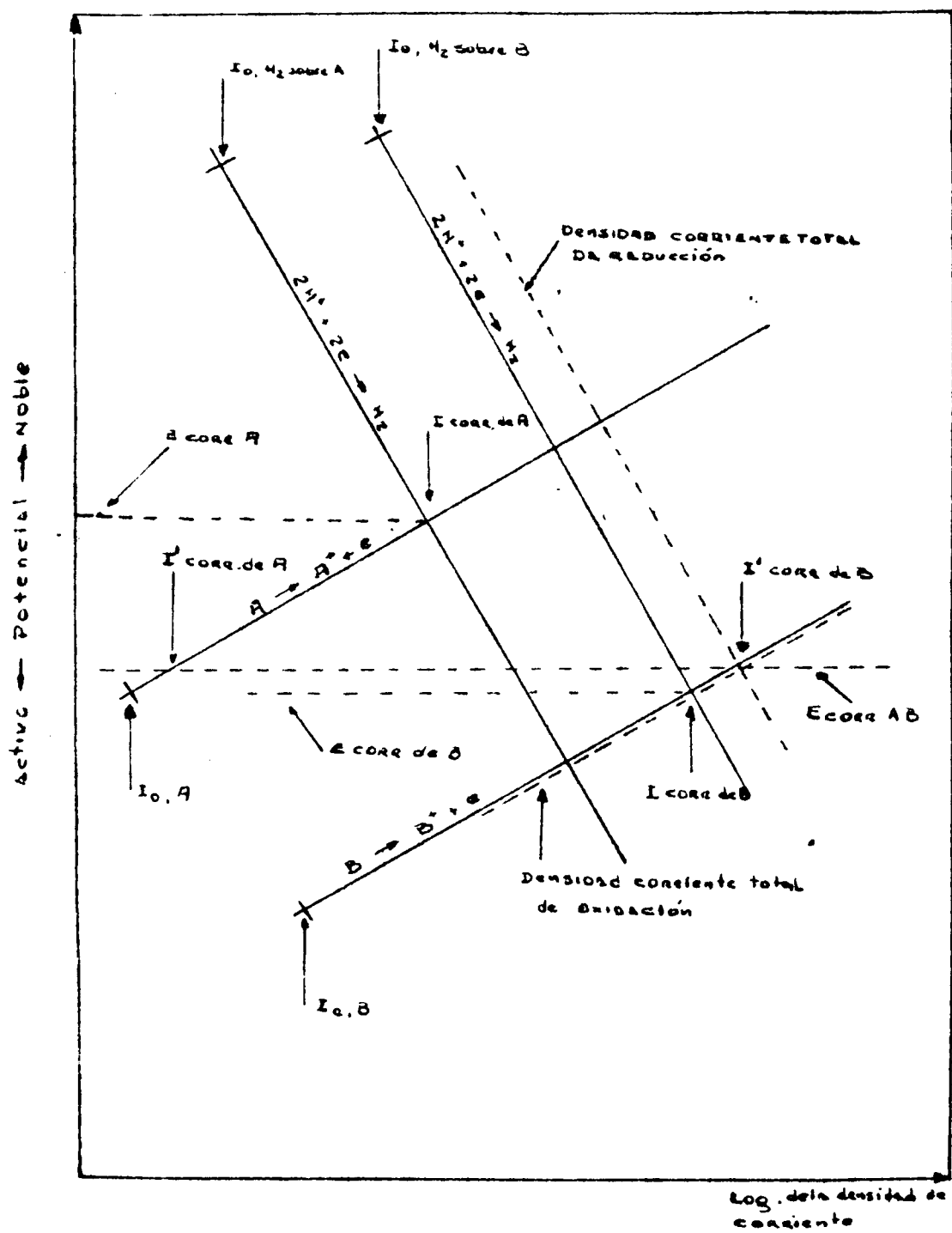
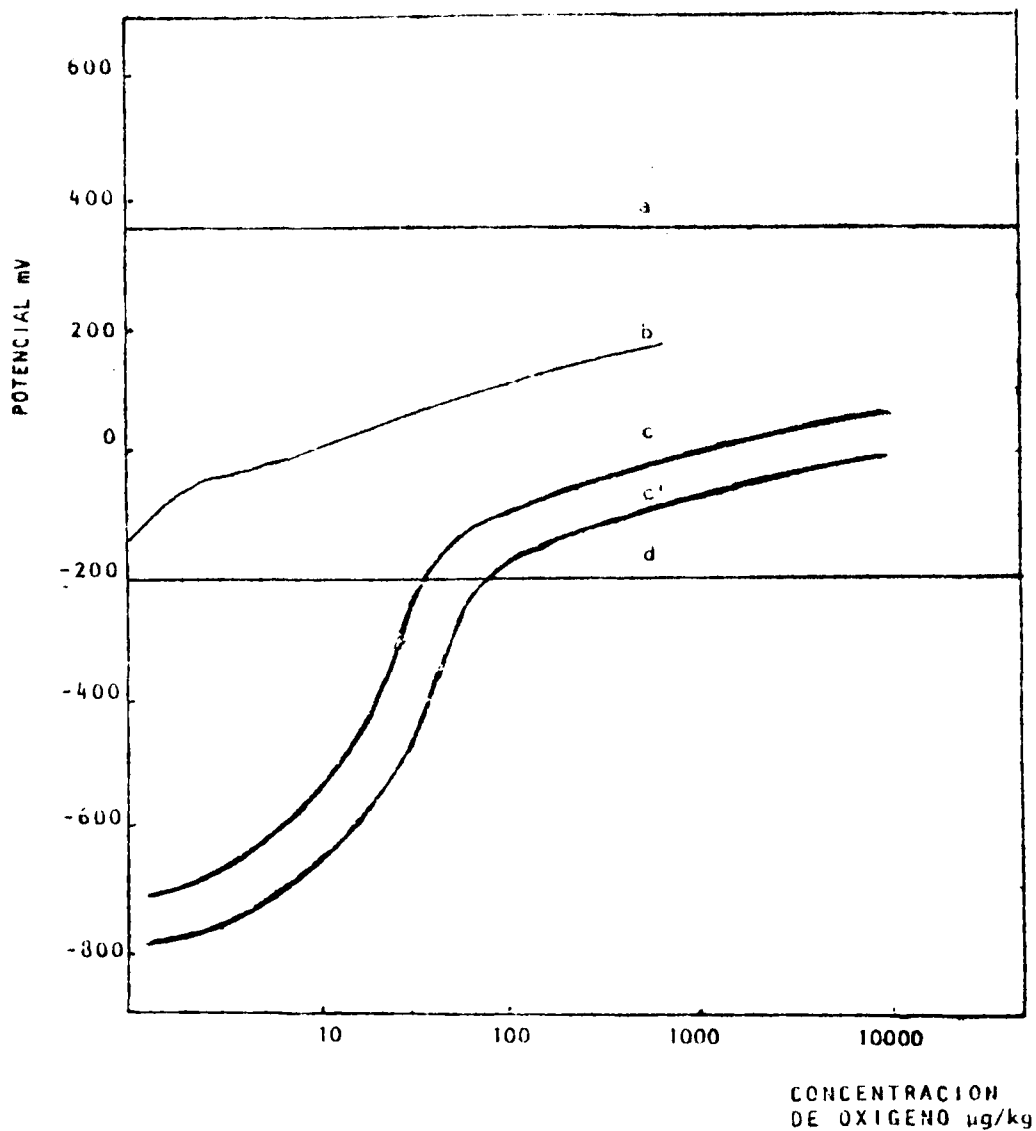


FIGURA 1



- a) Potencial de la reacción 5 a 107°C.
- b) Potencial del acero inoxidable a 107°C en función de la concentración de oxígeno.
- c) Potencial del acero inoxidable a 274°C en función de la concentración de oxígeno para mediciones realizadas partiendo de bajas concentraciones de O_2 (en agua de alta pureza).
- d) Potencial de la reacción 5 a 274°C.

FIGURA 2

30. ESTUDIO DE LA RETENCION DE OXIDOS EN LOS FILTROS TA DE LA CNA I CON UN CIRCUITO EXPERIMENTAL PARA USOS MULTIPLES

S.P. Alí, R.E. Cosentino*, R. Jiménez Rebagliati, S.J. Liberman y A.J.G. Maroto.

Los filtros TA ubicados en el sistema de regulación de volumen de la CNA I son responsables de eliminar las partículas sólidas que se encuentran suspendidas en el medio que refrigera los sellos de las bombas Q.F. del sistema primario de tal forma de disminuir al máximo el deterioro de los mismos. Hasta el presente no ha sido posible hallar información acerca de la capacidad de dichos filtros, los cuales son reemplazados en la Central cuando el aumento de pérdida de carga por deposición de los sólidos alcanza a lo sumo 1 kg/cm^2 .

En este trabajo hemos estudiado como varía dicha pérdida de carga en función de la masa depositada utilizando para ello suspensiones de óxidos de hierro y el circuito de usos múltiples (CEUM), construido en la CNA I de tal forma que permite reproducir las condiciones operativas de dicha Central y que ya fuera utilizado anteriormente ¹.

Experimental

El CEUM tiene un volumen aproximado de 40 lts., y permite operar hasta 200°C y 15 atm. con un caudal superior a los $6 \text{ m}^3/\text{h}$. proporcionado por una bomba DROTEC M 27.

La pérdida de carga a través del filtro se midió con un transductor diferencial TECMES SP7 en un rango entre 0,03 y $1,4 \text{ kg/cm}^2$ según la experiencia.

* Central Nuclear Atucha I.

Las filtraciones se daban por concluidas cuando la variación de pérdida de carga alcanzaba el valor de 1 kg/cm^2 , salvo en los casos en los cuales era imposible mantener constante el caudal de trabajo hasta alcanzar ese valor de pérdida de carga.

Los caudales se determinaron con un caudalímetro COMPRO 960S y se operó a dos diferentes caudales: $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ y $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$. En la Central Nuclear Atucha existe una derivación, ubicada en la impulsión de las bombas de presión, que envía un caudal de $3,6 \text{ m}^3/\text{h}$ hacia los sellos de las bombas Q.F., pasando a través de los filtros TA, en los cuales se encuentran tres cartuchos operando en paralelo, con lo cual el caudal que atraviesa cada cartucho es de $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$. Las experiencias realizadas a $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$ tienen por objeto comparar la retención de los cartuchos colocados en la Central con respecto a sus valores individuales de depósito.

La concentración de trabajo se mantuvo en un rango entre 130 y 1150 g/kg. Para mantener constante dicha concentración a la entrada del filtro se repuso la masa depositada, inyectando al CEUM una suspensión más concentrada mediante una bomba Pascal RP 0,76 con un caudal másico entre 1 y 2,5 gramos de óxido por hora.

Las filtraciones tuvieron una duración entre 5 y 12 horas, y se realizaron a una temperatura aproximada de 40°C y con una presión en el CEUM de alrededor de 1 kg/cm^2 .

Se utilizaron cartuchos Pall de grado nuclear del tipo UP (0,45 m de diámetro de poro nominal).

Las masas depositadas fueron calculadas mediante las mediciones de eficiencia de filtración obtenidas a través de las determinaciones espectrofotométricas de hierro con el reactivo TPTZ en las muestras de entrada y salida de filtro. Estos datos fueron corroborados midiendo la diferencia de peso del cartucho antes y después de cada filtración, dejándolos secar previamente en estufa de vacío a 50°C con posterior estabilización a temperatura ambiente durante 48 hs.

Resultados y Discusión

Las Figuras 1 a 3 muestran las variaciones de pérdida de carga en función de la masa depositada para las filtraciones realizadas. La Figura 1 corresponde a un caudal de 1,2 m³/h y pH 9,7, similar al del sistema primario de la CNA I. Las Figuras 2 y 3 corresponden a una caudal de 3,5 m³/h y pHs 9,7 y entre 5,5 y 6 respectivamente. La Tabla 1 sintetiza los resultados. Se puede observar que en todos los casos las eficiencias (E%) fueron elevadas y que la reproducibilidad de las masas (m_c: masa calculada y m_{ex}: masa experimental), pendientes (i: pendiente inicial, f: pendiente final), y pérdidas de carga globales por unidad de masa ($\Delta(P)/m$) fueron en general muy buenas, sobre todo teniendo en cuenta la imposibilidad de contar con valores continuos de concentraciones de entrada y salida.

TABLA I
Filtración de Fe₃O₄

Filtro	$\bar{C}_e$ ($\mu\text{g/kg}$)	pH	Q (m ³ /h)	E (%)	α_i (atm/g)	α_f (atm/g)	$\Delta(\Delta P)$ (atm)	$\Delta(\Delta P)/m_c$ (atm/g)	m _c (g)	m _{ex} (g)
1	1150	9,7	1,2	100	0,023	0,14	1,00	0,063	15,9	17,8
2	1150	9,7	1,2	100	0,020	0,16	0,99	0,065	15,3	18,3
3	230	9,7	3,5	100	0,079	0,26	0,83	0,12	6,9	7,5
4	280	9,7	3,5	97	0,048	0,25	0,79	0,11	7,3	7,5
5	350	5,5-6	3,5	83±5	0,163	0,63	0,62	0,22	2,8	---
6	130	5,5-6	3,5	84±6	0,175	0,64	0,70	0,22	3,2	4,1

En las tres Figuras se puede observar que al comienzo de la filtración se produce una variación lineal de la pérdida de carga con la masa depositada, lo que puede atribuirse a una obstrucción parcial de los poros del filtro, el incremento más marcado que ocurre a depósitos mayores de sólido es una consecuencia de la formación de una "torta" en la superficie del filtro, con el consiguiente efecto de deformación de los poros en aumento de presión a través de la misma ².

Si se comparan las filtraciones realizadas a caudal constante y pH diferente (Figuras 2 y 3), se puede observar que a pH entre 5.5 y 6 la pendiente inicial es muy superior al caso de pH 9.7 lo cual está relacionado con las interacciones superficiales. El pH isoelectrico de la magnetita comercial es 5,0 ³, en consecuencia, es de esperar que a pH cercanos a ese valor la agregación entre partículas se vea favorecida, sobre todo en los poros del filtro, produciendo un efecto de obstrucción superior que en el caso de tener partículas individuales como ocurre a pH 9,7 donde la repulsión electrostática entre las partículas es elevada. A pH entre 5,5 y 6 también se observa que la desviación de la linealidad ocurre a valores de masa depositada menores que en el caso de pH 9,7 como era de esperar por un mayor bloqueo de los poros.

La comparación de las pendientes finales en ambos casos (Tabla 1) indica que, una vez formada la torta, la variación de la pérdida de carga por gramo de masa depositada es mayor al pH menor no sólo por una mayor obstrucción de poros de la torta, formada por las partículas de magnetita agregada, sino también por una disminución de la porosidad de la misma como consecuencia de la morfología del depósito que ocasiona una mayor compresibilidad del sólido.

Desde el punto de vista de lo que ocurre en la CNA I, la Figura 1 nos indica el comportamiento de una de los cartuchos de la Central, se observa que una disminución del caudal reduce apreciablemente la velocidad de obstrucción de los poros del filtro y provoca además un aumento de la masa retenida.

Los resultados permiten predecir que un filtro TA en las condiciones de trabajo de Atucha que opere con una concentración de "crud" de 10 g/kg con tamaño de partículas de alrededor de 0,6 μ podría llegar a estar en servicio durante seis meses hasta alcanzar el valor límite de (ΔP) de 1 kg/cm^2 , si no se produjeran transientes de concentraciones en ese lapso.

En la Tabla II se muestran los valores integrales de masa (m_1) que circula a través del sistema TC, calculados de acuerdo a las concentraciones de "crud" que se determinan en forma periódica en la Central y el tiempo de operación de cada filtro TA.

TABLA II
Operación de los filtros TA

PERIODO (1984)	DIA	m_1 (g)	$\Delta (\Delta P)$ (kg/cm ²)	m_2 (g)	m_1/m_2
26-1/23-3	58	71.3	0,64	36,3	1,9
23.3/ 5-4	14	46.9	0,99	43,2	1,1
5-4/26-4	21	51.2	0,71	38,4	1,3
26-4/12-6	46	41.2	0,60	34,5	1,2
12-6/29-8	78	56-5	0,30	23,1	2,4
30-8/16-10	48	89.2	----	----	---

En la misma Tabla se indica la masa (m_2) que se retiene y que fue calculada de acuerdo a los resultados de este trabajo, para la misma pérdida de carga a la cual el filtro es retirado de servicio. El cociente m_1/m_2 indica la reducción de masa que tiene lugar en el sistema TC como consecuencia de la retención de "crud" en los filtros y resinas del mismo. Esta reducción de masa entre 1,1 y 2,4 correspondiente a eficiencias máximas entre 52 y 70 %, es sumamente significativa y está dentro de lo que se

encontró en un trabajo previo ¹.

Estos datos de reducción másica deben necesariamente ser inferiores a los factores de descontaminación entre 3 y 9 que han sido ocasionalmente determinados para ⁶⁰Co en el mismo sistema en este año, porque el ⁶⁰Co se encuentra principalmente asociado a las partículas más grandes que ⁴se quedan retenidas en el sistema TC.

En síntesis podemos concluir que como resultado de este trabajo suponiendo un "crud" a la entrada del TA formado fundamentalmente por Fe O ₃ ₄ de tamaños que no difieran apreciablemente de 0,6 μ m, hemos podido establecer la masa de saturación de los filtros TA de 51 g, una posible eficiencia de retención másica del sistema TC de 52 a 70 % y que la morfología del depósito al pH de operación de la Central es óptima en lo referente a la obstrucción de los poros del filtro y comprensibilidad del sólido depositado.

- 1.- Alí, S.P., Brofman, M.N., Cosentino, R.E., Grimaux, J.M., Jimenez Rebagliati, R., Liberman, S.J. y Maroto, A.J.G., "Análisis de la Eficiencia de los Filtros TA de la CNA I mediante un Circuito Experimental para Usos Múltiples". XI Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos aires, nov. (1983).
- 2.- Bitter, G.A., "The Effect of Solid Particles Penetrating the Filter Medium During Cake Filtration.
- 3.- Barbieri, R. Blanco, E.K. de y Liberman, S.J., *Energía Nuclear* 7, 35 (1982).
- 4.- Blesa, M.A., Larotonda, R.M., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., *Colloids and Surfaces* 5, 197, (1982).

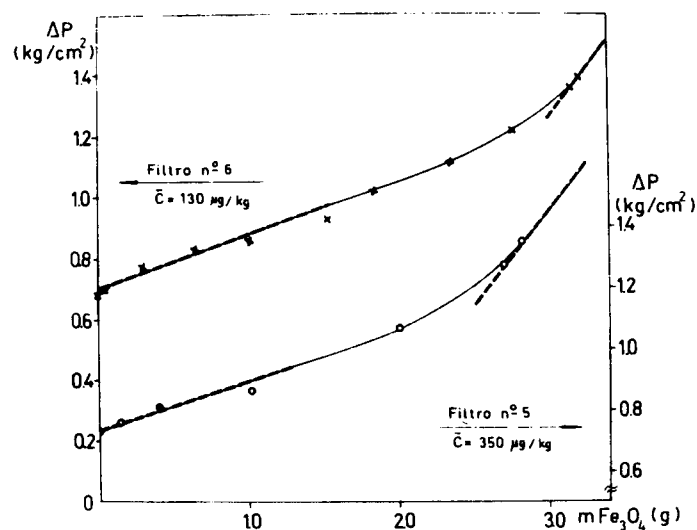


Figura 1.- Filtración de magnetita. pH = 9,7. $Q = 1,2 \text{ m}^3/\text{h}$.

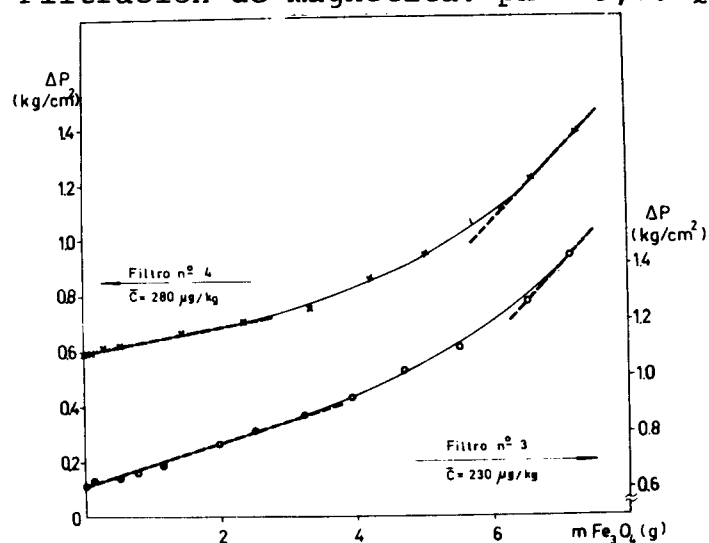


Figura 2.- Filtración de magnetita. pH = 9,7. $Q = 3,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

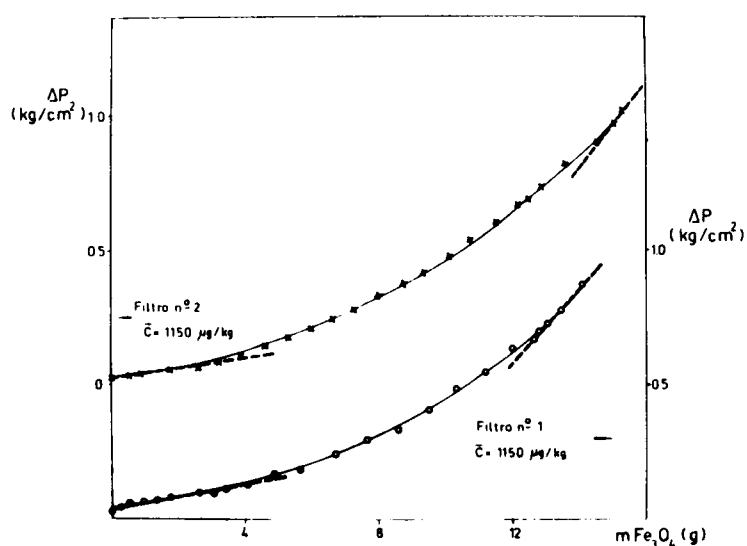


Figura 3.- Filtración de magnetita. pH = 5,5-6. $Q = 3,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

31. ANALISIS DE LA EFICIENCIA DE LOS FILTROS TA DE LA CNA I
MEDIANTE UN CIRCUITO EXPERIMENTAL PARA USOS MULTIPLES

S.P. Alí, M.N. Brofman*, R.E. Cosentino*, J.M. Grimaux,
R. Jimenez Rebagliati, S.J. Liberman y A.J.G. Maroto.

Los filtros TA que se encuentran ubicados antes de los sellos de las bombas QF del sistema primario de la CNA I son responsables de eliminar las partículas que se encuentran suspendidas en el medio refrigerante para evitar los problemas de deterioro de sellos. Las especificaciones de fábrica para este tipo de filtros no indican la eficiencia para tamaños inferiores de $2\ \mu\text{m}$, aunque ellos debieran eliminar también un gran porcentaje de partículas en el rango submicrónico de modo de minimizar el desgaste de las superficies metálicas.

Los estudios que se han realizado sobre distribución de tamaño de los productos de corrosión en el sistema primario de la CNA I, han revelado que el 65 % de la masa se encuentra asociada a partículas menores de $1,2\ \mu\text{m}$, con máximos en $0,6$ y $0,2\ \mu\text{m}$, por lo tanto es de gran interés conocer el comportamiento de los filtros para esos tamaños.

El objetivo de este trabajo consistió en determinar las eficiencias de retención de los filtros a cartucho TA51NO1 y TA51NO2 del sistema de regulación de volumen TA de la CNA I para partículas en el rango submicrónico, utilizando suspensiones de hematitas y magnetitas sintéticas.

Se realizó también un estudio complementario para los filtros mecánicos TC1ON01, TC1ON02 y TC1ON04 del sistema de limpieza TC, que están previstos para la retención de productos de fisión, de corrosión y de desprendimientos de las resinas de intercambio iónico del sistema y que

* Central Nuclear Atucha I - CNEA.

presentan un diámetro de poro aproximadamente 10 veces superior a los anteriores.

Para la realización de este trabajo se utilizó el circuito experimental para usos múltiples (CEUM) construido en la CNA I, ² que permite reproducir las condiciones fluidodinámicas de la Central.

Experimental

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del CEUM con algunas modificaciones con respecto a la construcción original. El sistema tiene un volumen total de aproximadamente 40 l y permite el trabajo hasta 200 °C y 15 atm.

En este estudio se han utilizado 2 ramales de muestreo, de entrada y salida del filtro F, dentro de cuyo recipiente se colocó el cartucho a través del cual se determinó la caída de presión con un transductor diferencial Tecmes modelo SP7.

El caudal de trabajo se controló con un caudalímetro colocado en serie con el filtro y se pudo realizar la inyección con dos sistemas: ya sea con bomba dosificadora o con tanque de inyección (con su correspondiente caudalímetro) presurizado con nitrógeno.

Para la simulación del "crud" se usaron magnetitas y hematitas sintéticas, con diámetros para las primeras de 1,8 y 1,0 μm y de 0,15 y 0,6 μm para las últimas, en concentraciones entre 100 y 10000 g/l.

Se emplearon cartuchos Pall de grado nuclear del tipo UP (0,45 μm de diámetro de poro nominal) y del tipo UT (5 μm de diámetro de poro nominal).

Las filtraciones se realizaron con las válvulas S cerradas colocando la suspensión del óxido en el tanque de alimentación e inyectando una suspensión concentrada del mismo para reponer lo que se depositaba en el filtro.

La duración de cada filtración fue de aproximadamente 40 min. se trabajó a un caudal de $2\text{ m}^3/\text{h}$ (similar al del sistema de refrigeración de sellos de bombas³) con una temperatura de 40°C y una presión que varió entre 1 y 5 kg/cm^2 , según la filtración.

Las eficiencias de filtración se calcularon con los resultados de las concentraciones de Fe a la entrada y salida del filtro, determinadas por espectrofotometría con el reactivo TPTZ⁴.

Estos valores se completaron con estudios de distribución de tamaños de partículas en las muestras de entrada y salida que fueron filtradas a través de membranas de polycarbonato de $0,05\text{ }\mu\text{m}$.

Para conocer la eficiencia del filtro en función del tamaño de partículas en condiciones de polidispersión en el rango submicrónico, se utilizó Fe_2O_3 de diámetro entre $0,1$ y $0,6\text{ }\mu\text{m}$. Las muestras de entrada (250 ml) y de salida (900 ml) se filtraron a través de filtros de polycarbonato de poro $0,8\text{ }\mu\text{m}$, $0,6\text{ }\mu\text{m}$, $0,4\text{ }\mu\text{m}$ y $0,2\text{ }\mu\text{m}$ y se determinó la masa depositada en cada uno de ellos.

Las muestras originales y las provenientes de los tomamuestras de entrada y salida fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido y su distribución de tamaños con un equipo digitalizador Kontron modelo MOP3 de Carl Zeiss, sobre poblaciones del orden de 100 partículas, dependiendo de la muestra.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se indica los valores de eficiencia de filtración para los filtros TA y TC con las muestras de magnetita y hematita utilizadas y sus correspondientes diámetros obtenidos por mediciones estadísticas de fotografías al microscopio electrónico.

Se puede observar que el filtro TA se comporta como absoluto para un diámetro de $1,8\text{ }\mu\text{m}$ e incluso presenta eficiencias considerablemente elevadas aún para diámetros de $0,6\text{ }\mu\text{m}$.

La Tabla muestra la eficiencia anormalmente alta para Fe_2O_3 $0,15 \mu\text{m}$ (Figura 2) en el filtro TA, con valores superiores a los obtenidos para Fe_2O_3 de $0,6 \mu\text{m}$. Sin embargo, esta aparente anomalía queda aclarada con las microfotografías de la muestra a la entrada y salida del filtro que se indican en las Figuras 3 y 4.

Se puede observar que si bien en la Figura 2 las partículas se encuentran como entidades individuales, bien definidas y con muy buena monodispersión, en la Figura 3, a la entrada del filtro, se encuentran agregadas, con un tamaño promedio de $0,9 \mu\text{m}$.

De acuerdo a las figuras mencionadas, la muestra se comporta con un tamaño real muy superior al original. Este resultado coincide con el cálculo de fuerza de interacción entre partículas para ambos tamaños en las condiciones experimentales utilizadas, que indica que las fuerzas repulsivas para las partículas de $0,15 \mu\text{m}$ son inferiores a la de $0,6 \mu\text{m}$, efecto que se ve incrementado en un medio turbulento.

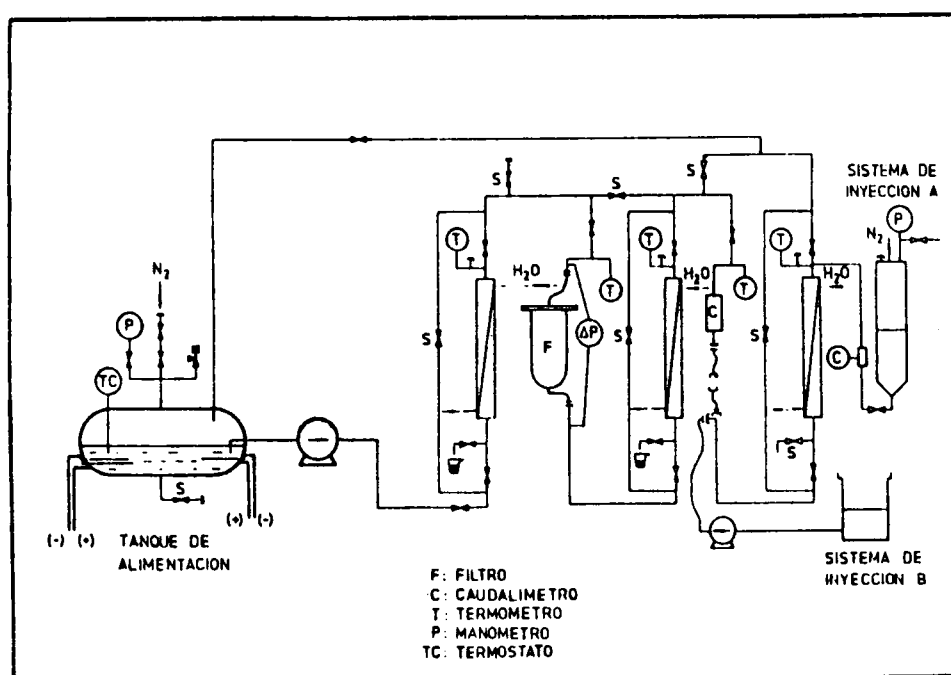


Figura 1.- Circuito experimental para usos múltiples (CEUM).

TABLA 1
Eficiencia de filtración de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 en filtros cartuchos de
sistemas TA y TC

Filtro	Oxido	Diámetro (m)		Eficiencia (%)	
TA	Fe_3O_4	1,8	0,5	99	
TA	Fe_3O_4	1,0	0,2 *	94	2
TA	Fe_2O_3	0,15	0,02	88	2
TA	Fe_2O_3	0,60	0,05	78	4
TC	Fe_3O_4	1,8	0,5	57	3
TC	Fe_3O_4	1,0	0,2	39	7
TC	Fe_2O_3	0,60	0,05	17,5	2

* El análisis a la entrada del filtro reveló la presencia de agregados de diámetro promedio $0,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

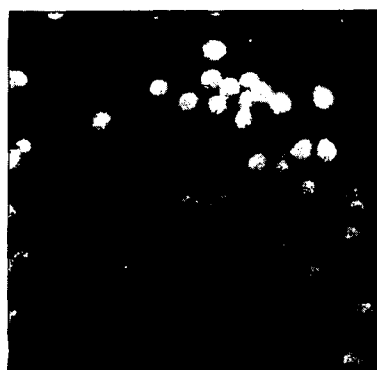


Figura 2. $1 \mu\text{m}=1,9\text{cm}$
 Fe_3O_4 original

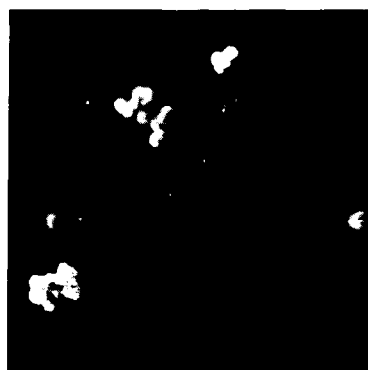


Figura 3. $1 \mu\text{m}=1,2\text{cm}$
 Fe_3O_4 entrada del
filtro

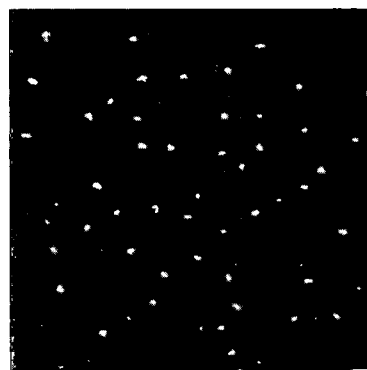


Figura 4. $1 \mu\text{m}=0,6\text{cm}$
 Fe_3O_4 salida del
filtro

En la Tabla II se muestran los resultados de distribución de tamaños por pesada realizados con Fe_2O_3 entre $0,1$ y $0,6 \mu\text{m}$ para el filtro TA. Las eficiencias obtenidas concuerdan con las determinaciones a partir de medidas de Fe total en el rango $0,6$ a $0,8 \mu\text{m}$ y aportan valores de eficiencia para partículas menores de $0,6 \mu\text{m}$.

Tabla II
Filtración de Fe_2O_3 0,1-0,6 μm en filtro cartucho del sistema TA

Rango (μm)	Eficiencia(%)
0,1 - 0,4	45 ± 15
0,4 - 0,6	65 ± 9
0,6 - 0,5	78 ± 5

Los valores de eficiencia para el cartucho del sistema TC que muestra la Tabla I son más bajos que para el filtro anterior, como era de esperar, por tratarse de un poro más abierto. En este caso se evidencia con más claridad el efecto de la diferencia de tamaños entre las partículas.

Sintetizando el comportamiento observado, debemos destacar que los filtros TA, que se consideran de 0,45 μm de poro nominal, operan como filtros absolutos para partículas mayores de 1,8 μm reteniendo un 70 % en el rango de los 0,6 μm y alrededor del 50 % para diámetros entre 0,1 y 0,6 μm .

Si se tiene en cuenta que la actividad de ^{60}Co está asociada a partículas del orden de 0,8 μm o mayores, estos filtros resultan muy efectivos para eliminar dicha actividad de los sellos de las bombas QF y algo menos en lo referente a la actividad del ^{51}Cr asociado con partículas algo inferiores.

En cuanto a los filtros TC, con 5 μm de poro nominal, presentan eficiencias del 18 % incluso para diámetros de 0,6 μm , llegando a 57 % para solo 1,8 μm , lo cual demuestra que también son bastante efectivos para la eliminación de las partículas menores de 2 μm .

- 1.- Blesa, M.A., Larotonda, R.M., A.J.G. Maroto y Regazzoni, A.E.,
Colloids and Surfaces, 5, 197 (1982).
- 2.- Cosentino, R.E., Circuito experimental para usos múltiples. X Reunión
Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía
Blanca, Nov. (1981).
- 3.- Manual de Operación de la CNEA.
- 4.- Alí, S.P. y Liberman, S.J., IN-QR-C/17 (1981).
- 5.- Reerink, H. y Overbeek, G.J/Th., Disc. Farad. Soc., 18, 74 (1954).

32. DETECCIÓN Y CUANTIFICACION DE ENTRADAS DE AIRE EN EL CIRCUITO PRIMARIO DE CNA I.

N.H. Piacquadío y O. Agatiello^{*}.

Introducción

Los requerimientos aceptados¹ para el circuito primario de un reactor de potencia son:

- 1.- La pérdida del metal base del material estructural del sistema primario de transporte del calor debe ser minimizada.
- 2.- La probabilidad de ocurrencia de corrosión selectiva debe ser tan baja como sea posible.
- 3.- El transporte y deposición de productos de corrosión debe ser tal que la contaminación radiactiva del sistema primario se mantenga minimizada.
- 4.- El depósito de productos de corrosión (crud) en las superficies de transferencia de calor (particularmente sobre elementos combustibles) debe evitarse en la medida de lo posible.
- 5.- La formación radiolítica de O_2 debe suprimirse.

La entrada accidental de aire y, por consiguiente oxígeno, al sistema atenta contra estas premisas básicas. La detección y cuantificación de esta probable ífuga es importante para un correcto mantenimiento de la planta.

En este trabajo proponemos un sencillo método de cuantificación de entradas de aire.

Se fundamenta en el hecho que la única vía de generación de⁴¹ Ar en el sistema primario de un reactor nuclear es la activación del isótopo no radiactivo que constituye el 0.934 % en volumen de aire.

* C.N.Atucha I.

Desarrollo teórico y esquemas operacionales

El modelo ² utilizado en este trabajo se basa en las siguientes suposiciones:

- a) El sistema principal moderador-refrigerante (QM-QH) consiste en un tanque idealmente agitado.
- b) Todo cambio en el tanque de regulación de volumen o en el presurizador tiene forma de escalón.
- c) Tanto en el desgasificador como en el presurizador los gases alcanzan el equilibrio según la ley de Henry.

El esquema simplificado del circuito se muestra en la Figura 1.

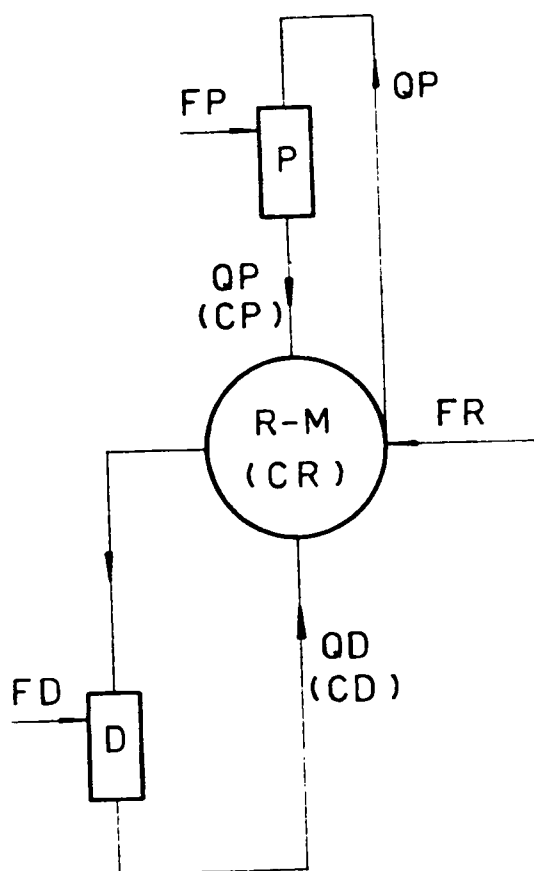


Figura 1.- Modelo simplificado del sistema refrigerante principal-moderador

Los balances de masa para una especie gaseosa, por ejemplo ^{40}Ar y ^{41}Ar , en los distintos reservorios puede expresarse en forma generalizada por:

Sistema principal
$$M_R \cdot (dC_R/dt) = - C_R \cdot Q_D - C_R Q_P + C_D Q_D + C_P Q_P - \lambda M_R C_R + F_R$$

 $Q_H - Q_M$

Desgasificador
$$dN_D/dt = Q_D C_R - Q_D C_D - \lambda N_D + F_D$$

Presurizador
$$dN_P/dt = Q_P C_R - Q_P C_P - \lambda N_P + F_P$$

Siendo C_R , C_P y C_D concentración molal de la especie gaseosa en el agua del sistema principal, presurizador y desgasificador respectivamente.

Q_P y Q_D : caudales que entran y salen del presurizador y desgasificador, respectivamente.

M_R : masa líquida en el sistema principal.

λ : constante de desintegración de la especie radiactiva.

N_P y N_D : número de moles de la especie considerada en el presurizador y desgasificador respectivamente.

F_R , F_P y F_D : posibles infugas en el sistema principal, presurizador y desgasificador.

Desarrollando matemáticamente e introduciendo los parámetros

$$B_P = R \cdot T_p / H_p \cdot V_p \quad \text{y} \quad B_D = R \cdot T_d / H_d \cdot V_d$$

donde:

T: temperatura

H: constante de Henry

V: volumen

R: constante de los gases

con los subíndices p y d indicando presurizador y desgasificador respectivamente, el sistema se reduce a

$$\frac{dCR}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_p} + \lambda \right) CR + \frac{1}{\tau_p} CP + \frac{1}{\tau_d} CD + \frac{FR}{MR}$$

$$\frac{dCP}{dt} = \frac{BP \cdot MR}{\tau_p} CR - \left(\lambda + \frac{BP \cdot MR}{\tau_p} \right) CP + BP \cdot FP$$

$$\frac{dCD}{dt} = \frac{BD \cdot MR}{\tau_d} CR - \left(\lambda + \frac{BD \cdot MR}{\tau_d} \right) CD + BD \cdot FD$$

Suponiendo que la ínfuga solo es posible en el sistema principal y discriminando entre ambos isótopos obtenemos un sistema de seis ecuaciones con seis incógnitas. El asterisco refiere concentraciones de ⁴¹Ar.

$$\frac{dCR}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_p} \right) CR + \frac{1}{\tau_p} CP + \frac{1}{\tau_d} CD + FR/MR = - ACR + BCP + CCD + FR/MR$$

$$\frac{dCP}{dt} = \frac{BP \cdot MR}{\tau_p} CR - \frac{BP \cdot MR}{\tau_p} CP = D \cdot CR + D \cdot CP$$

$$\frac{dCD}{dt} = \frac{BD \cdot MR}{\tau_d} CR - \frac{BD \cdot MR}{\tau_d} CD = E \cdot CR - E \cdot CD$$

$$\frac{d^* CR}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_p} + \lambda \right) ^* CR + \frac{1}{\tau_p} ^* CP + \frac{1}{\tau_d} ^* CD + \phi \tau CR$$

$$= - M^* CR + B^* CP + C^* CD + F^* CR$$

$$\frac{d^* CP}{dt} = \frac{BP^* MR}{\tau_p}^* CR - \left(\lambda + \frac{BP^* MR}{\tau_p} \right)^* CP = D^* CR - N^* CP$$

$$\frac{d^* CD}{dt} = \frac{BD^* MR}{\tau_d}^* CR - \left(\lambda + \frac{BD^* MR}{\tau_d} \right)^* CD = E^* CR - P^* CD$$

Para resolver este sistema hay que tener en cuenta las condiciones de trabajo de planta que pueden considerarse combinación de los siguientes sistemas operacionales:

Esquema	Degasificador	⁴¹ (Ar) y ⁴¹ (Ar) iniciales	Entrada de aire
1	en operación	nulas	constante
2	en operación	medias normales	constante
3	en operación	nulas	pulso
4	en operación	medias normales	pulso
5	cerrado	nulas	constante
6	cerrado	medias normales	constante
7	cerrado	nulas	pulso
8	cerrado	medias normales	pulso

La operación con degasificador cerrado corresponde a la deducción general antes presentada. La apertura del degasificador, al cual se asocia una eficiencia del 100%, lleva a anular la concentración de especies gaseosas en el caudal que sale del mismo, lo que reduce el sistema a cuatro ecuaciones.

El término de variación de concentración de ⁴¹Ar relacionado con la activación del isótopo no radiactivo depende del flujo neutrónico en el circuito primario que es función de la potencia de trabajo.

El cálculo del flujo promedio se hace en base a un modelo de

reactor dividido en tres zonas: núcleo, reflector radial y reflector axial, atravesadas por ambos medios: moderador y refrigerante .

Las concentraciones iniciales de ^{40}Ar y ^{41}Ar pueden considerarse nulas o bien valores medios normales. Generalmente mediciones efectuadas en la CNA I indican un nivel de actividad para el ^{41}Ar de 1mCurie en el sistema principal.

Los demás valores medios surgen de la aplicación de estado estacionario a las ecuaciones primitivas.

Con estas premisas el sistema matemático se resuelve analíticamente aplicando transformadas de Laplace y los resultados se obtienen con un programa desarrollado para Fluke 1720 A Instrument Controller.

Resultados y discusión

i) Decaimiento del sistema desde concentraciones iniciales medias normales en equilibrio sin entrada de aire.

La Figura 2 presenta la relación entre la actividad de ^{41}Ar en el circuito principal respecto de un valor inicial en función del tiempo para el sistema trabajando con degasificador abierto o cerrado. En el primer caso se observa que decae asintóticamente a cero, mientras que en el segundo el equilibrio no es perturbado.

ii) Entrada pulsada.

La Figura 3 muestra la variación en el tiempo de la actividad respecto de la máxima alcanzada con el degasificador cerrado cuando entra al sistema un pulso de 20 litros PTN de aire. En este caso las concentraciones de ^{40}Ar y ^{41}Ar previas a la ínfuga son nulas. Para las concentraciones medias de la central una entrada de esta magnitud sería indetectable.

Se observa un máximo alrededor de 5 horas después de la perturbación, que está relacionado con la activación del ^{40}Ar y la partición de ^{41}Ar a la fase gaseosa en degasificador y presurizador.

Comparando ambos modos de operación, los valores son siempre menores en el caso del degasificador abierto, cayendo asintóticamente a cero. Por el contrario, cuando el sistema permanece cerrado, evoluciona hacia un estado estacionario.

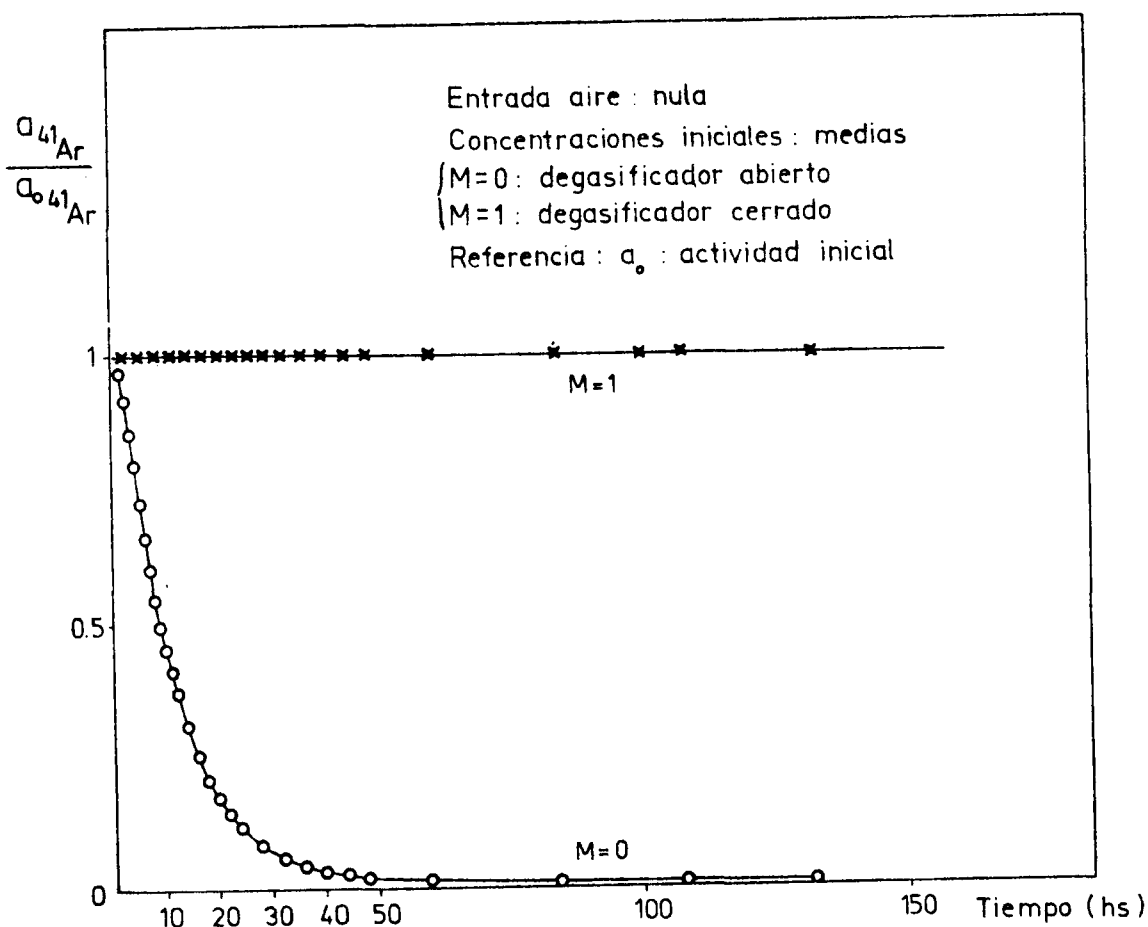


Figura 2.- Decaimiento del sistema desde concentraciones iniciales medias normales en equilibrio sin entrada de aire.

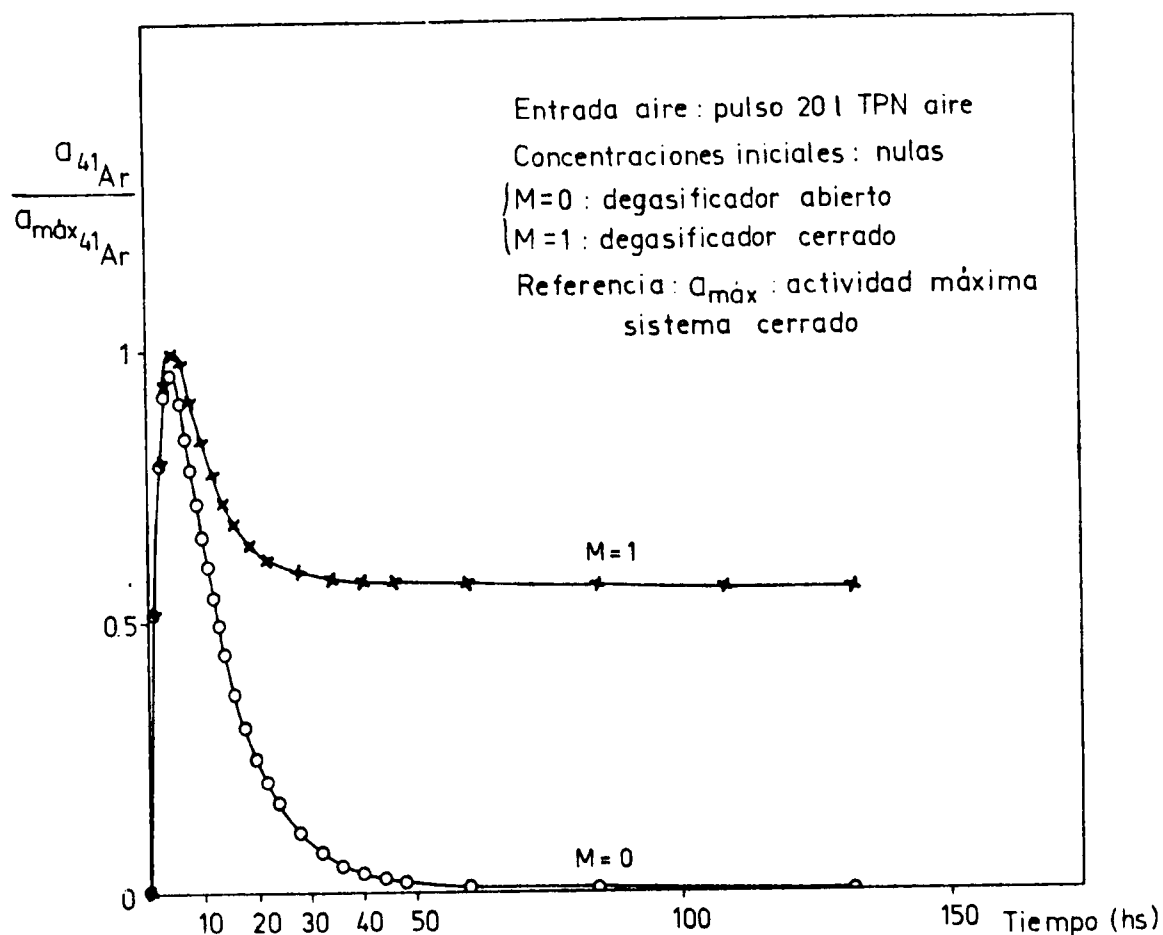


Figura 3.- Entrada pulsada.

iii) Entradas constantes

La Figura 4 expresa la actividad normalizada respecto del estado estacionario del sistema abierto en función del tiempo para entradas constantes de aire. Este factor de normalización es función de la magnitud de dicha entrada, entre otros parámetros.

Se observa que el sistema abierto se alcanza un estado de equilibrio mientras que en el cerrado la actividad aumenta linealmente con el tiempo para valores grandes de la variable

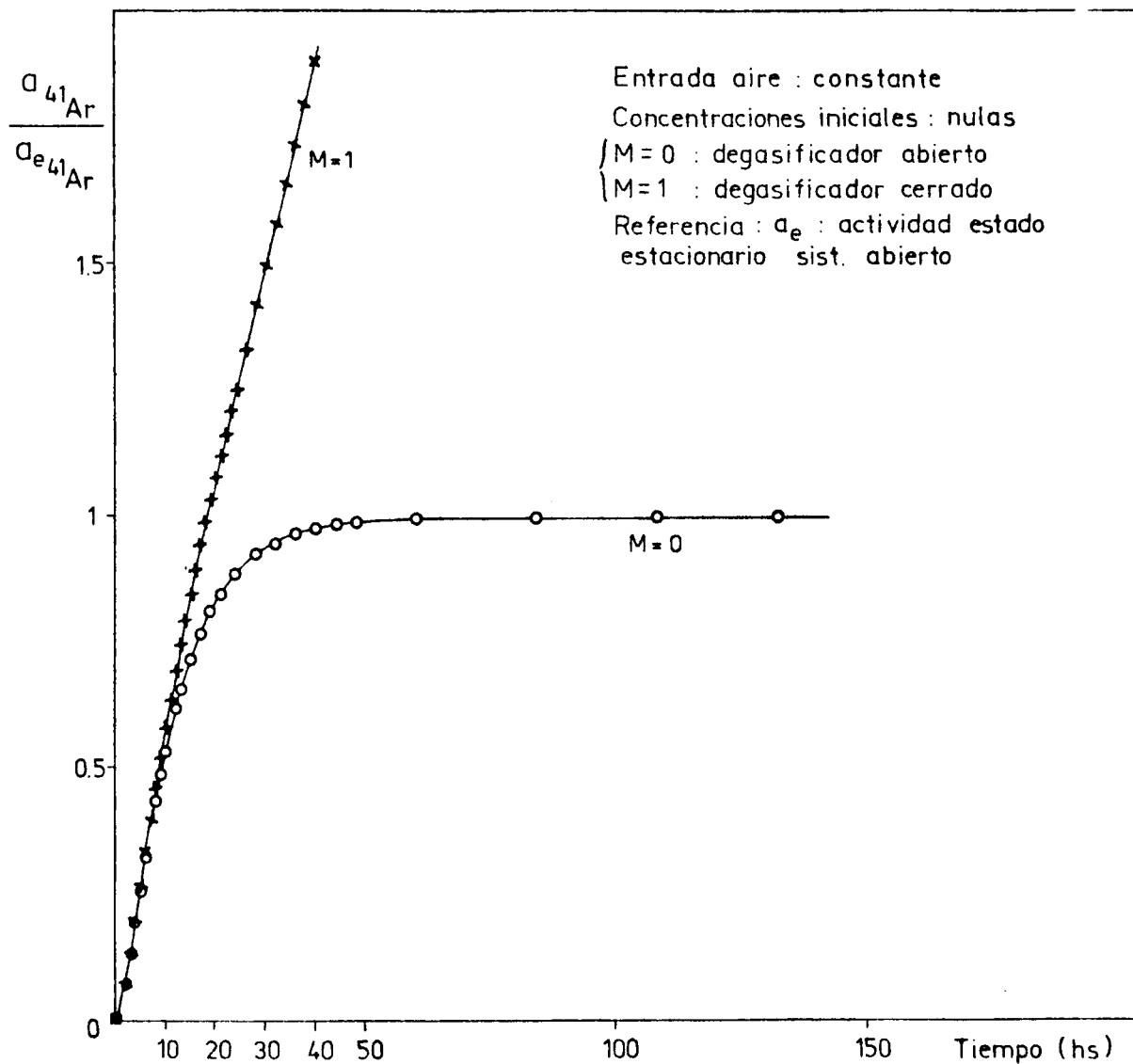


Figura 4.- Entrada constante.

Conclusiones

Los ejemplos mostrados explicitan casos límites de los modos de operación de la central nucleoelectrónica.

Toda operación normal de la misma puede expresarse como

combinación de los mismos y los factores de normalización de las curvas dependen de la potencia del reactor, de las condiciones iniciales, del modo de operación y de la magnitud de la infuga.

De los resultados obtenidos se puede concluir acerca de la conveniencia del uso de un equipo multicanal para el monitoreo de la actividad de ⁴¹Ar en la cañería del sistema de muestreo del circuito de refrigeración principal de la CNA I.

Estas determinaciones comparadas con las curvas obtenidas mediante el método matemático, permitirán cuantificar eventualmente infugas en forma sencilla y conveniente. su utilidad se puede ampliar aún alternando cierres y aperturas de válvulas para acotar la ubicación de dicha entrada.

- 1.- "Chemistry Experience in the Primary heat Transport Circuits of Pressurized Water Reactors" Riess, R., CNEA Meeting on Water Chemistry and Materials for Nuclear Power Plants. 2-4-79.
- 2.- Influencia de las Variables Operacionales en la Transferencia de Gases Disueltos en el Reactor CNA. Urrutia, G.A.
- 3.- Estimación de la Actividad de Titrio en el Circuito Primario de la CNA. Ing. Brugo, M.A. e Ing. Díaz, E., CNEA/AC 2-76.

33. ESTUDIO DE LA POSIBLE ACCION ELECTROQUIMICA EN LAS FALLAS REGISTRADAS EN LOS ELEMENTOS DE CIERRE DE LAS VALVULAS DE SEGURIDAD DEL PRESURIZADOR.

A. Iglesias y R. Fernández Prini.

Las válvulas de seguridad del presurizador de la CNA I, utilizan como elementos de cierre folios de plata. En diversas oportunidades se detectaron pérdidas considerables con la consiguiente salida de servicio de la Central. Los folios fallados presentaban invariablemente un ataque localizado en el borde de contacto con la brida de acero inoxidable, llegando en algunos casos a la pérdida de la parte central del folio, Figura 1.

Estas observaciones llevaron a pensar en un posible mecanismo electroquímico como principal responsable del daño; en particular un acoplamiento galvánico entre el folio de plata y el material de la válvula, acero inoxidable AISI 347.

Las variables que afectan el valor de la corriente eléctrica generada por el par galvánico, composición y flujo del medio corrosivo, temperatura, gases disueltos, etc., tornan dificultoso encontrar bibliografía que pueda ser utilizada directamente y decide la realización de las siguientes determinaciones experimentales.

Mediante un circuito electrónico similar al utilizado por Lauer¹ y Mansfeld¹, ver Figura 2, se realizaron las mediciones de corriente eléctrica generada por el par plata-acero inoxidable. Como el electrodo se utilizó un trozo de los folios con un área expuesta de 2 cm² y un área similar de acero 347. Las experiencias se realizaron en una autoclave que permitió alcanzar la temperatura de 280 °C.

Los medios utilizados fueron los siguientes:

- I $\text{Na(OH)} \ 10^{-3} \text{ M} + \text{H}_2 \text{ (1 atm)}$
- II $\text{Na(OH)} \ 10^{-3} \text{ M} + \text{O}_2 \text{ (0,2 atm)}$
- III $\text{H}_2\text{O destilada} + \text{H}_2 \text{ (1 atm)}$
- IV $\text{H}_2\text{O destilada} + \text{O}_2 \text{ (0,2 atm)}$

Las corrientes obtenidas en función del tiempo están esquematizados en la Figura 3.

Las curvas II' y IV' son el resultado de una inyección de oxígeno en los sistema II y IV. Al cabo de cada una de las experiencias se realizó un análisis químico cualitativo de la solución, en busca de concentraciones apreciables de plata en la solución, solo los medios II y IV arrojaron resultado positivo.

Para comprobar que el proceso responde a un mecanismo debido al acoplamiento galvánico se sometió al sistema con los medios II y IV a idénticas condiciones pero con los electrodos aislados electricamente entre sí. En ambos casos no se pudo detectar presencia de plata en la solución.

Las experiencias realizadas indican que en un medio reductor el material de plata mantiene su carácter de metal noble. en presencia de oxígeno se observa que la plata se comporta como ánodo, teniendo lugar la reacción de oxidación.

Las corrientes medidas a 280°C dan como resultado una pérdida de espesor de material del folio del orden de 100 micrones por mes. Teniendo en cuenta que las pérdidas de D_2O informadas durante una de las fallas, fueron estimadas en 30 l/h, requerirían un canal de descarga de vapor con un diámetro aproximado de 30 - 10 micrones, valor compatible con el mecanismo de deterioro propuesto.

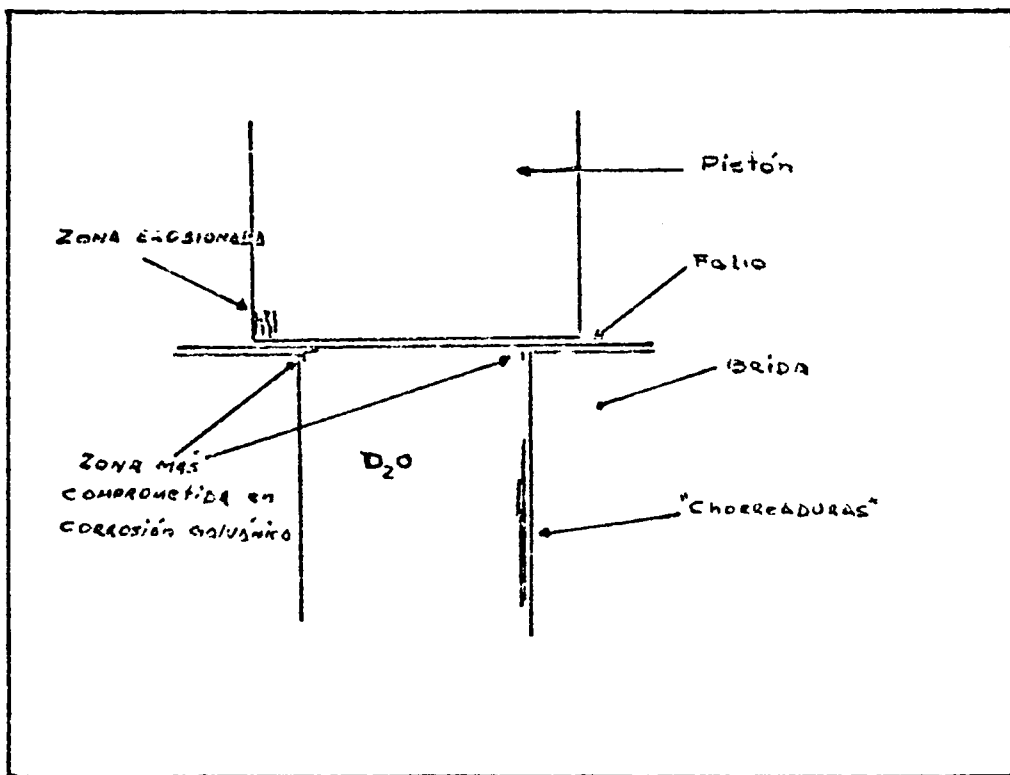


FIGURA 1

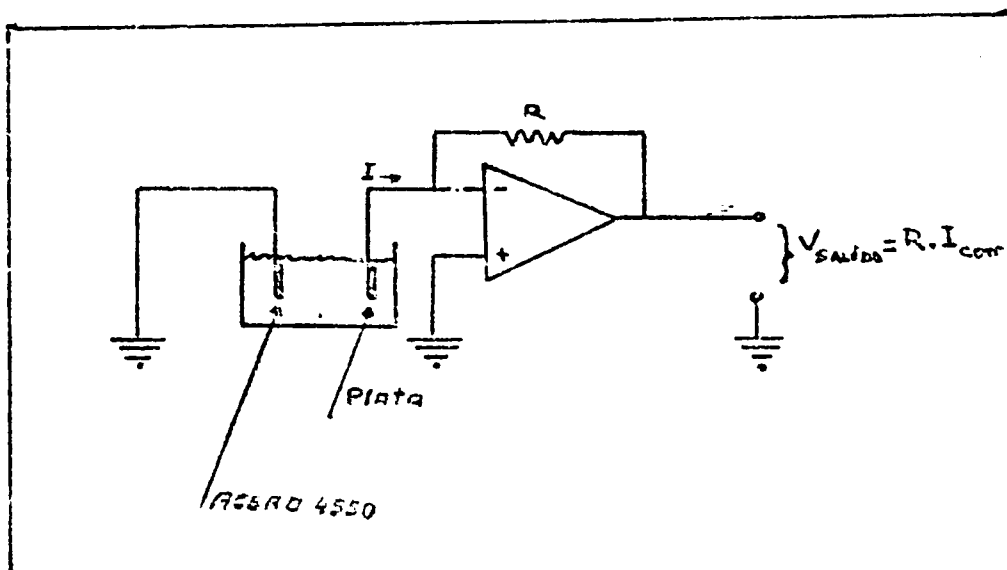


Figura 2

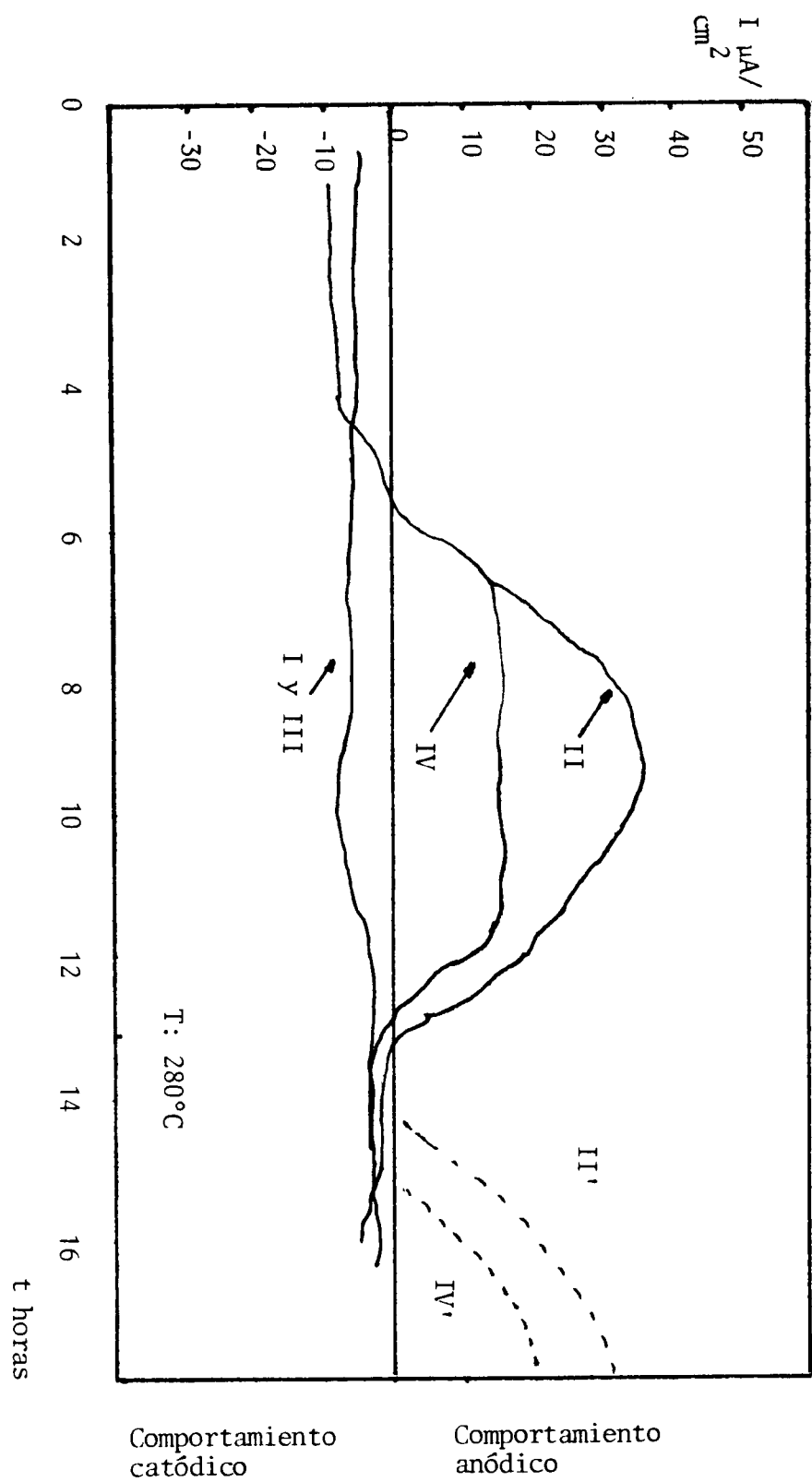


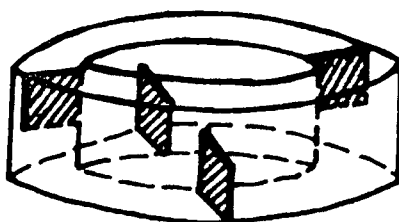
Figura 5

34. DESARROLLO DE EMPAQUETADURAS DE ALTA PRESION PARA LA MAQUINA DE
RECAMBIO DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES DE LA C.N.A. I

R. Cosentino y H.R. Corti

El objetivo de este trabajo fue el de desarrollar empaquetaduras para los accionamientos de la máquina de recambio de elementos combustibles, en particular las correspondientes al accionamiento de husillo, con vistas a lograr empaquetaduras de mayor durabilidad que las originales de fabricación alemana.

Las empaquetaduras actuales del accionamiento de husillo tiene forma de anillo de 50 mm de diámetro externo, 30 mm de diámetro interno y 16 mm de espesor. Contiene 4 placas de teflón de 1 mm de espesor, 10 mm de ancho y una altura equivalente a la mitad del sello dispuestas en forma diametral, dos en la parte superior y dos en la parte inferior como indica la Figura.



Estas placas separadoras impiden el arrastre del material de la empaquetadura por parte del árbol del accionamiento. La empaquetadura se completa con dos arandelas de teflón torneadas de 2mm de espesor colocadas por encima y por debajo del anillo para evitar la extrucción de la empaquetadura a través del árbol del accionamiento por la presión a la cual se somete en el montaje.

La empaquetadura del accionamiento de husillo es la que está sometida a mayores exigencias, las condiciones de trabajo son las siguientes:

presión:	150 atm.
temperatura:	80 °C
vel. de rotación del eje:	55 rpm.

El accionamiento de husillo debe desplazar a lo largo de 10 metros la tuerca de bolas recirculante, por lo cual el tiempo de operación es mucho mas prolongado que el de los accionamientos del tambor, válvula exclusiva giratoria y disco.

La escasa vida útil de esta empaquetadura y la prolongada duración de la operación de cambio de empaquetaduras hizo que se dispongan actualmente dos empaquetaduras en tandem del lado de alta presión. Hay otra empaquetadura en el extremo superior a la presión del recinto del reactor para impedir el escape de tritio cuando falla la empaquetadura del lado de alta presión.

A pesar de que este tipo de montaje aumentó el tiempo en servicio de la máquina de recambio, era de interés del Departamento de Mantenimiento Mecánico lograr el desarrollo de empaquetaduras de características de estanqueidad similares a las originales, aumentando su vida útil y disminuyendo costos.

En una primera etapa se determinó la composición química del material utilizando distintas técnicas que incluyen extracción Soxhlet, espectrofotometría IR, resonancia magnética y difracción de rayos X. La composición del material en % en peso es la siguiente:

Componente Principal:	PTFE	50 %
Carga Inorgánica:	MoS ₂	40 %
Líquido Aglomerante:	Cera Polietilénica	10 %
Tensioactivo:	Trazas de p-(1,1,3,3 tetra- metil-butyl)fenol etoxilado.	

En la preparación de las empaquetaduras nacionales se utilizó PTFE en polvo producido por ICI. El sulfuro de molibdeno para sellos autolubricados debe tener una granulometría muy pareja y por ello se optó por el producto comercial comúnmente denominado polvo Z.

La cera polietilénica que actúa como medio aglutinante se reemplazó por un poliglicol de alto peso molecular que es estable en condiciones de alta temperatura. El primer inconveniente experimental fue que no se consiguió un material uniforme para el moldeo, quedando grumos de PTFE sin sulfuro de molibdeno y zonas con exceso de este componente.

El problema se resolvió mediante la dispersión de los componentes sólidos en una gran cantidad de solvente volátil inerte con fuerte agitación mecánica. Luego se agregaba el poliglicol y se dejaba evaporar el solvente manteniendo la agitación hasta que la consistencia de la mezcla lo permitía. Una vez evaporado el resto de solvente la masa resultante podía disgregarse fácilmente y tenía un aspecto homogéneo.

La segunda etapa consistió en lograr reproducir las características físicas de la empaquetadura, en particular su densidad ($2,3 \text{ g/cm}^3$) y dureza (Rotwell 80). Para ello se redujo la proporción de poliglicol en la mezcla hasta un 4 % en peso y el moldeo se realizó en frío en una matriz de acero inoxidable construida en la CNA I. La presión del moldeo se mantuvo inferior a 120 kg/cm^2 a fin de permitir una posterior comprensión del sello en el árbol auxiliar. Durante este proceso, las empaquetaduras se compactan y calibran y parte del material junto con el líquido aglutinante fluye fuera de la empaquetadura adquiriendo las propiedades finales con las cuales se monta en la máquina de carga.

La primer generación de empaquetaduras con esta composición mostraron ser mas compactas y escurrían menos que las de origen alemán, como consecuencia de ello la introducción de las empaquetaduras en la linterna del accionamiento presentaba dificultades.

Se prepararon entonces algunas empaquetaduras aumentando ligeramente la proporción de poliglicol, llegándose a una composición óptima desde el punto de vista del montaje de las mismas:

PTFE:	53 %
MoS ₂ :	42,5 %
Poliglicol:	4,5 %

Los ensayos de abración realizados con probetas de empaquetaduras nacionales y alemanas mostraron un comportamiento similar para ambas.

Con la primera entrega de empaquetaduras se realizaron experiencias sobre un accionamiento en seco obteniéndose resultados positivos en la prueba de estanqueidad (presurización entre empaquetaduras a través de la cañería de drenaje con nitrógeno a 120 kg/cm² durante 10 minutos), por lo cual se decidió pasar a experiencias directas sobre la máquina de recambio de reserva que entró en operaciones el 19 de mayo de 1984. Esta máquina se mantuvo en servicio durante un mes hasta que se detectó pérdidas en la empaquetadura.

La segunda generación de sellos se ensayaron en la máquina que entró en servicio en el mes de agosto y que se mantuvo en servicio durante dos meses. El tipo de colapso observado en la empaquetadura del lado de alta presión es similar al que ocurre en los sellos originales y se originan en la zona cercana a las placas separadoras de teflón.

La próxima etapa del proyecto apunta a tratar de optimizar el diseño y compactación de la empaquetadura dado que la duración en servicio es solo algo mayor que la tercera parte de las originales. No obstante que el costo de las empaquetaduras nacionales es muy inferior, el mayor impacto económico se lograría si se extiende la vida útil del sello.

Se está construyendo una autoclave que permitirá el ensayo de las empaquetaduras en las condiciones de trabajo y en forma acelerada dado

que se mantendrá el giro del eje durante un tiempo equivalente a varios meses de operación de la máquina de recambio.

Al mismo tiempo será posible estudiar algunos efectos de corrosión observados en la zona del eje en contacto con la empaquetadura y que pueden deberse a la disolución del MoS_2 con liberación de sulfuros que se concentran en la zona de contacto. Al respecto es interesante notar que el MoS_2 es un material semiconductor y que los sellos producidos en este trabajo tienen una resistencia eléctrica mas baja que la de las empaquetaduras originales, probablemente debido al aumento en el contenido de MoS_2 .

35. EVALUACION DE LOS DIFERENTES AGENTES ALCALINIZANTES VOLATILES EN EL CIRCUITO SECUNDARIO DE CENTRALES NUCLEARES

H.R. Corti, N.H. Piacquadio y G.A. Urrutia.

Introducción

En circuitos secundarios de Centrales de potencia es necesario mantener alcalino el medio circulante para proteger los componentes de la corrosión generalizada, localizada y erosión corrosión.

Estos componentes críticos son: generadores de vapor, turbinas, precalentadores y separadores de humedad.

En Atucha II el control químico se hará por un sistema AVT (tratamiento todo volátil).

El objeto de este trabajo es presentar un cálculo de evaluación del comportamiento de distintos agentes alcalinizantes en diferentes zonas de los componentes críticos y en particular la comparación de NH_3 -morfolina.

Para este análisis se tienen en cuenta su basicidad a distintas temperaturas, volatilidad, estabilidad, etc.

Descripción del proceso

El agente alcalinizante se particiona termodinámicamente en el G.V. a 268°C entre las fases gaseosa y líquida y esta última la correspondiente hidrólisis, da lugar al pH de alcalinización en el mismo. Se parte de concentraciones diferentes de cada aditivo que dan idéntico pH en estas condiciones.

La cantidad de amina que pasa al vapor vivo se distribuye luego

entre las fases gaseosa y condensada en las distintas etapas de condensación que suceden entre la turbina de alta presión hasta el condensador principal, (tal cual se observa en Fig.1) en función de sus constantes de partición y la temperatura en cada etapa. A la turbina de alta entra vapor saturado con muy bajo título de humedad que se condensa parcialmente por efectos de la expansión de acuerdo a la termodinámica del agua.

La amina disuelta en este vapor se particiona entonces entre el mismo y el líquido formado.

Los modelos planteados para esta partición pueden resumirse en:

- a) Partición instantánea: Se considera un proceso gobernado cinéticamente tan rápido que la concentración de amina en la gota no difiere de la del vapor circundante. Es el caso obvio en que la concentración de líquido y vapor son las mismas y el pH depende de la basicidad de la amina.
- b) Partición termodinámica con separación del líquido: La gota se transforma en condiciones de equilibrio de partición, se separa y no vuelve a intercambiar soluto con el sistema.
- c). Partición en equilibrio: El líquido formado en cada etapa se reequilibra con el vapor en la siguiente.

Cálculos:

- Se confeccionó un programa para obtener la línea de operación de la máquina, dividiendo el proceso en secciones entre extracciones sucesivas. El resultado de este programa da el grado de humedad y la temperatura al cabo de cada sección.
- Se confeccionó un programa para obtener la partición de la amina y el apartamiento del pH de la fase líquida del pH de neutralidad para cada zona con dos modos de operación, correspondientes a los modelos B y C ya que el A es el caso obvio.

Resultados:

El exceso de pH respecto del pH de neutralidad a la temperatura correspondiente para cada zona entre la entrada de vapor vivo a la turbina de alta presión y el desague del condensado principal se observa en la Figura 2. Estos resultados corresponden a valores de equilibrio que no difieren del modelo B en más de 0.05 unidades de pH.

Los valores para las líneas de extracción se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

$pH = (pH - pH_{neut})$ en diferentes partes del circuito secundario de CNA II.
($pH_{GV} = 0.866$).

	NH ₃	Morfolina
Separador de humedad	1.39	1.52
Línea de 1 ^{er} extracción	1.62	1.81
Primer precalentador (2 ^{da} Ext.)	2.50	2.10
Segundo precalentador (D + 3 ^{er} Ext)	2.80	2.53
Condensado principal	3.20	2.52

Discusión

De la comparación de los resultados obtenidos partiendo de concentraciones en fase líquida del generador de vapor: morfolina: 40ppb y NH₃: 10ppb, que dan un exceso de alcalinidad $pH - pH_{neutralidad} = 0.866$, puede inferirse que:

- 1.- La morfolina es un mejor agente alcalinizante en zonas álabes de turbinas debido a su conveniente coeficiente de partición.
- 2.- El amoníaco da un pH más alcalino en las extracciones a menos temperatura y condensado principal.

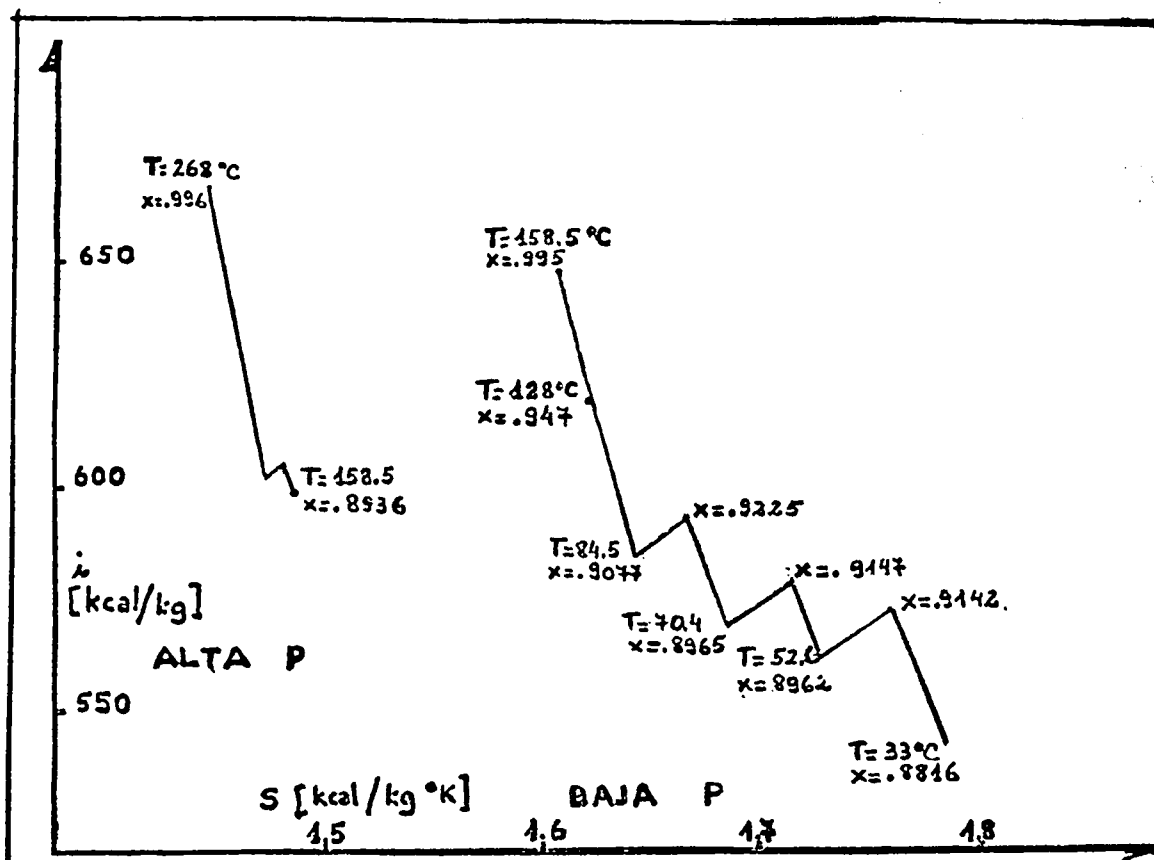


Figura 1.- Diagrama i versus S de las distintas etapas del turbinado de alta y baja presión.

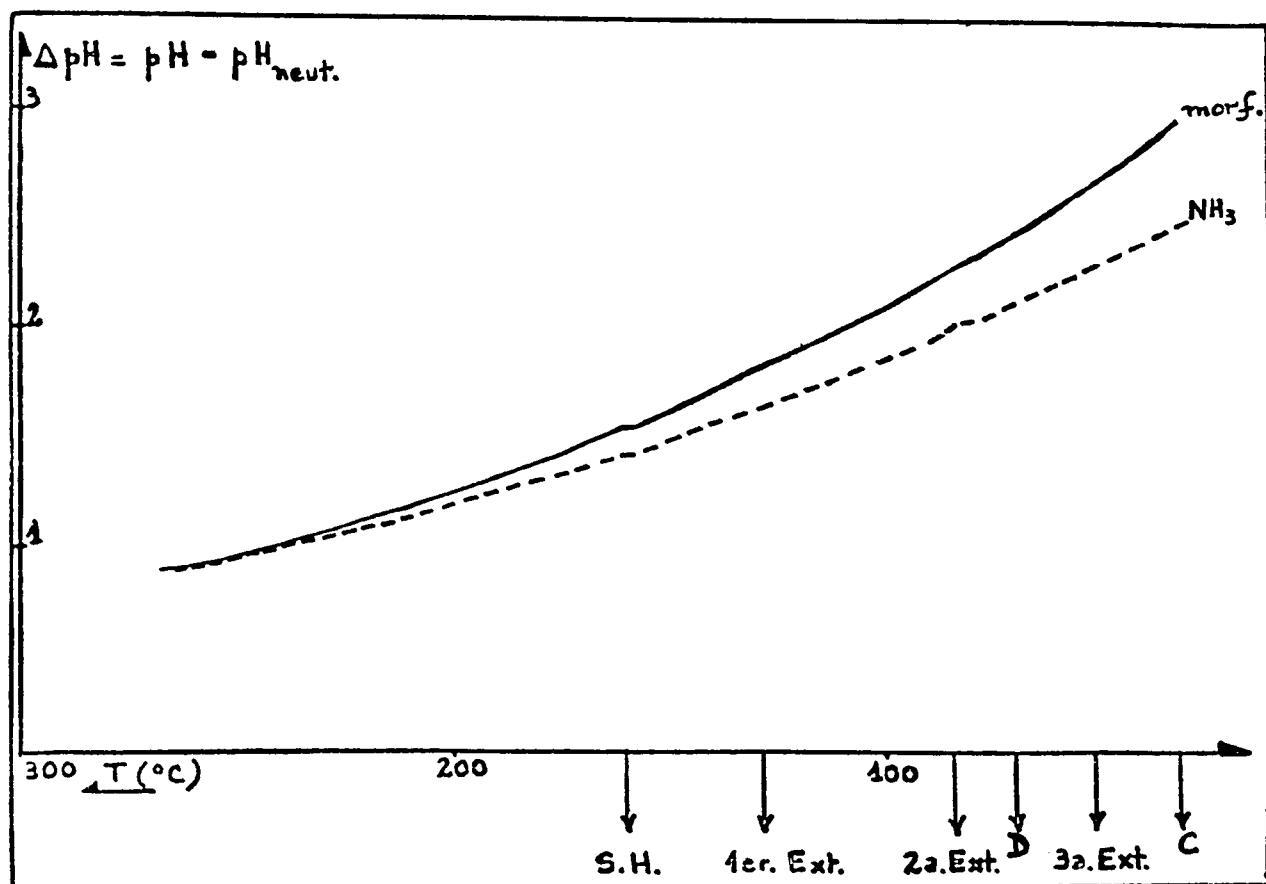


Figura 2.- Exceso de pH ($pH - pH_{neutalidad}$) obtenible con morfolina o NH_3

36. MODELO DE ELIMINACION DE O_2 EN EL CIRCUITO SECUNDARIO DE LA CNA I.

N. Di Paolo, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, N.H. Piacquadío, D. Scopetta y G.A. Urrutia.

Introducción

En el circuito secundario (ciclo agua-vapor) de reactores de potencia con agua presurizada, resulta muy importante el estricto control químico del medio fluido. Es decir debe evitarse que el agua o el vapor puedan afectar el servicio por la corrosión del material de cañerías y equipos. Para cumplir con este propósito debe asegurarse la alcalinidad y la ausencia de oxígeno, lo cual implica una óptima desgasificación en el tanque de alimentación y la operación con un exceso de hidracina compatible con las especificaciones de NH_3 en el condensador.

Se presenta aquí un modelo de eliminación de O_2 en el tanque de alimentación de la CNA I. El mismo involucra su idealización como tanque agitado donde el O_2 y la hidracina alcanzan el equilibrio entre las fases líquida y vapor.

Balance de materia en el tanque de alimentación

De acuerdo con la Figura 1 el balance de materia debe considerar las siguientes entradas y salidas:

$$Q^c C^c + E_1^L C^{LP} + Q^S C^S + 0,2 Q^b C^{bf} = D^D C^D + Q^f C^f + R_i \quad (1)$$

para el caso particular del O_2 se admiten las siguientes simplificaciones:

- transporte en el agua de alimentación Q^f y condensado del separador de humedad del vapor Q^s , despreciable.
- transporte en el vapor de extracción de turbinas E_1^b y en el de recuperación de purgas Q^b , despreciable.

- 229 -

Para la hidracina se admite lo siguiente:

- transporte en el vapor de recuperación de purgas Q^b y en el vapor de extracción de turbinas E_1 , despreciable.

La concentración de la hidracina en las fases líquida y vapor del tanque de alimentación está fijada por el equilibrio siguiente a 120°C .

$$\frac{C^D}{C^F} = K_{120^\circ \text{C}} = 4,5 \times 10^{-2} \quad (3)$$

lo que indica la hidracina está casi en su totalidad en la fase líquida y por lo tanto su transporte en el caudal de venteo D es despreciable.

En inspecciones visuales del tanque de alimentación se verificó esto ya que las formas oxidadas de la zona de la carcasa de este y sus componentes internos ocupada por la fase vapor son diferentes a las de la zona ocupada por la fase líquida.

Así el balance (1) se reduce a:

$$Q^c C_H^c + Q^s C_H^s = Q^f C^f + R_H \quad (4)$$

La hidracina reacciona con O_2 según la siguiente ecuación:



Resultando que $R_H = R_{O_2}$, ya que la desaparición de hidracina por descomposición térmica es prácticamente nula a la temperatura del tanque de alimentación.

En planta se determinó concentración de hidracina por métodos espectrofotométricos con dimetil aminobenzaldehído en medio sulfúrico, en el condensado principal y en el del separador de humedad del vapor y también en el agua de alimentación. Esto permite calcular R_H del balance (3).

Su valor no supera los 8g/h.

Mediciones de O_2 realizadas en planta sobre la línea del condensado principal, indican una concentración que oscila entre 10 y 20 %/1. Esto da en base al caudal del condensado principal una entrada de O_2 al tanque de alimentación de entre 16 y 32 g/h.

El balance (2) indica que el resto del O_2 sería venteado continuamente a la atmósfera tal como se indica en la Figura 2.

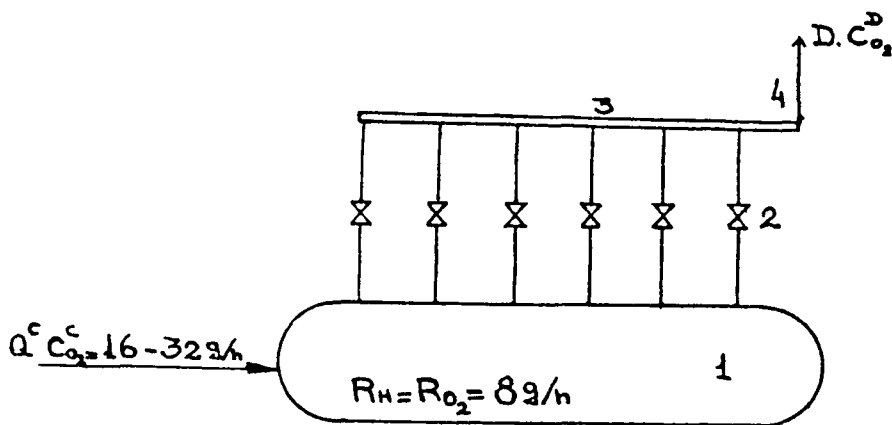


Figura 2.-

Masa de O_2 eliminable por venteo

La concentración de O_2 en las fases líquida y vapor del tanque de alimentación está fijada por el equilibrio siguiente a 120°C .

$$\frac{C_{O_2}^D}{C_{O_2}^F} = K_{O_2, 120^\circ \text{C}} = 3,2 \times 10^4 \quad (6)$$

lo que nos indica que el O_2 está mayormente en la fase vapor.

La especificación para el agua de alimentación es: $C_{2O}^f = 5 \mu\text{g/kg}$ con lo que, de (6) se obtiene $C_{2O}^D = 16 \times 10^4 \mu\text{g/kg}$.

En definitiva un desgasificado ideal que cumpla con la especificación citada requiere, según el balance (2) el siguiente caudal de venteo como mínimo:

$$D = 100 - 200 \text{ kg/h}$$

Caudal de venteo

En la Figura 2 se observa un esquema del sistema de venteo de la CNA I. No existe en la planta instrumentación alguna sobre este sistema, por lo cual no es posible verificar directamente si el caudal que se ventea tiene la capacidad para remover la cantidad de O_2 determinada mediante el presente modelo de cálculo. Se hace necesario entonces calcularlo en base a las características fluidodinámicas del sistema. Para ello se hacen las siguientes simplificaciones:

- I.- El caudal de vapor de venteo está definido por las características de cada una de las válvulas del sistema.
- II.- Las pérdidas de carga debidas a las demás singularidades del sistema son despreciables frente a I.

Mediante un ensayo efectuado en planta con una válvula igual a las que componen el sistema, se determinó un coeficiente de flujo $C_v = 6,8$. Con esto y la siguiente ecuación que permite determinar el flujo de vapor saturado a través de una válvula, se obtiene:

$$D' = \frac{2,52}{2000} \cdot C_v \sqrt{\Delta P \cdot (P_1 + P_2)} \quad \text{t/h} \quad (7)$$

con : $\begin{matrix} P = 8,536 \text{ psi} \\ P_1 + P_2 = 36,972 \text{ psi} \end{matrix}$

$$\underline{D' = 152 \text{ kg/h}}$$

luego:

$$D = 6.D'$$

$$D = 6.152 \text{ kg/h} = 912 \text{ kg/h.}$$

Conclusiones

- 1.- El venteo del tanque de alimentación es un eficiente desgasificador ya que el O_2 en su amplia mayoría se elimina por este mecanismo siendo minoritaria la cantidad que reacciona con hidracina.
- 2.- Cualquier disminución en la dosificación de hidracina e incluso su anulación por breves períodos de tiempo no presentaría riesgo alguno para la planta desde el punto de vista del control de los niveles de O_2
- 3.- El caudal de venteo real está muy por encima de la cota mínima de 100 a 200 kg/h determinada mediante la idealización del proceso de desgasificación, lo que indica que el proceso real es mas complejo que su simple interpretación a través del equilibrio termodinámico de fases. Este hecho no afecta lo mencionado en el punto 1 ya que está fundado en datos de planta.

Nomenclatura

C_i^c = concentración de la especie i en el condensado principal.

C_i^{LP} = concentración de la especie i en el vapor de baja presión.

C_i^S = concentración de la especie i en el condensado del separador de humedad del vapor.

C_i^{bf} = concentración de la especie i en la fase líquida del tanque de flash de purgas.

C_i^f = concentración de la especie i en la fase líquida del tanque de alimentación.

C_i^D = concentración de la especie i en la fase vapor del tanque de alimentación.

R_i = desaparición de la especie por reacción química.

Q^C = caudal del condensado principal.

E_1 = caudal de extracción de turbinas.

Q^S = caudal del condensado del separador de humedad del vapor.

Q^C = caudal de purgas de los generadores de vapor.

D = caudal del venteo del tanque de alimentación.

Q^f = caudal de alimentación a los generadores de vapor.

K_H = constante de equilibrio termodinámico para hidracina.

K_{O_2} = constante de equilibrio termodinámico para O_2 .

- 1.- Heitmann, H.G. y Stieding, L., Maschinenmarkt, 87, N^o 8, 109 (1981)
- 2.- Yu Kostrikina, E., Teploenergetika, 15, N^o 9, 75-76 (1968).
- 3.- Clever, H.L. y Han, C.H., Thermodynamics of aqueous systems with Industrial Applications, Ed S.A. Newman ACS Symposium Series 133 (1980).
- 4.- Comprehensive Gas Flow Equation, ASME, Ref. 56.1.R.D.22, Límites de aplicación y presiones del coeficiente C_v de válvulas de control, por D.J.L. Lin y A.J. Hanssen.

37. GENERACION Y TRANSPORTE DE PRODUCTOS DE CORROSION EN EL SISTEMA SECUNDARIO DE LA CNA I.

M. Brofman*, A. Caridi#, R. Cosentino*, N. Di Paolo, R. Fernández Prini, M. Grimaux, R. Jimenez Rebagliati, S.J. Liberman, A.J.G. Maroto, M. Mijalchik, N. Piacquadio, D. Scopetta, G.A. Urrutia, M. Villegas**, P. Zanni*, R. Cesario*, J. Helzel García, H. Marinovich, J. Riesgo, y R. Romagnolo.

Introducción

Uno de los aspectos importantes del circuito agua-vapor de centrales nucleares es la generación, transporte, y deposición de productos de corrosión ya que estos fenómenos afectan su normal funcionamiento.

Ellos conducen al desgaste de material o al aumento de resistencia térmica en superficies intercambiadores de calor por deposición de óxidos.

Los objetivos de este trabajo se pueden resumir como:

- I) Relevamiento del comportamiento de componentes y materiales en el sistema secundario de CNA I.
- II) Obtención de datos reales de planta en CNA I.
- III) Extrapolación de los valores al sistema secundario de CNA II considerando cambios en materiales y control químico.
- IV) Conclusiones sobre criterio de diseño conceptual en CNA II.

* CNA I.

Departamento de Química-CNEA.

** Departamento Prospectiva y Estudios Especiales-CNEA.

Parte experimental

Para llevar a cabo el trabajo experimental se muestreó el sistema secundario en CNA I en los siguientes puntos: (Figura 1) condensado del separador de humedad (RK), condensado principal luego de la bomba correspondiente (RM) condensado principal luego de precalentadores (RM bis), agua de alimentación (RL) y purga del GV (RW).

Para mejorar la reproducibilidad de las muestras se modificó la ubicación de algunos tomamuestras y se determinaron las características fluidodinámicas de línea para asegurar flujo turbulento. Se verificó que en condiciones de trabajo la concentración de productos de corrosión es independiente de la velocidad de flujo. Se realizó una purga previa para eliminar transientes.

A los sistemas de muestreo consistentes en un conjunto de válvulas y un intercambiador de calor, se conectó el equipo de filtración de sólidos en suspensión, compuestos por un caño flexible de teflón revestido con malla de acero, válvula de purga, válvula interceptora, porta membrana filtrante y caudalímetro integrador.

La generalidad de las filtraciones se hicieron por membrana de 45 μ salvo en las filtraciones en cascada en que se usó otro filtro en serie.

Se determinó cuantitativamente el Fe, Cu y Zn retenidos. Las técnicas aplicadas en las soluciones provenientes de la calcinación de las membranas y fusión con KHSO_4 de los productos colectados fueron espectrometría de absorción del complejo de $\text{Fe(II)(SCH}_2\text{COO)}_2$ en el primer caso y polarografía de pulso diferencial en los otros dos.

Se analizó Fe no filtrable muestreando líquido luego de pasar por los filtros aplicando espectrofotometría previa concentración y polarografía por la técnica de stripping con electrodo de carbón.

Se determinó la relación Fe(II)/Fe(III) por titulación del ion

ferroso con dicromato de potasio en solución fosfórica y cuantificación espectrofotométrica del hierro total.

Para el estudio estructural de los productos retenidos se utilizó espectroscopía de Rayos X y Mossbauer. La morfología, naturaleza y distribución del tamaño de las partículas recogidas en las membranas filtrantes se analizó con el sistema de microsonda y con microscopio electrónico de barrido, cuantificándolas con un analizador de imágenes.

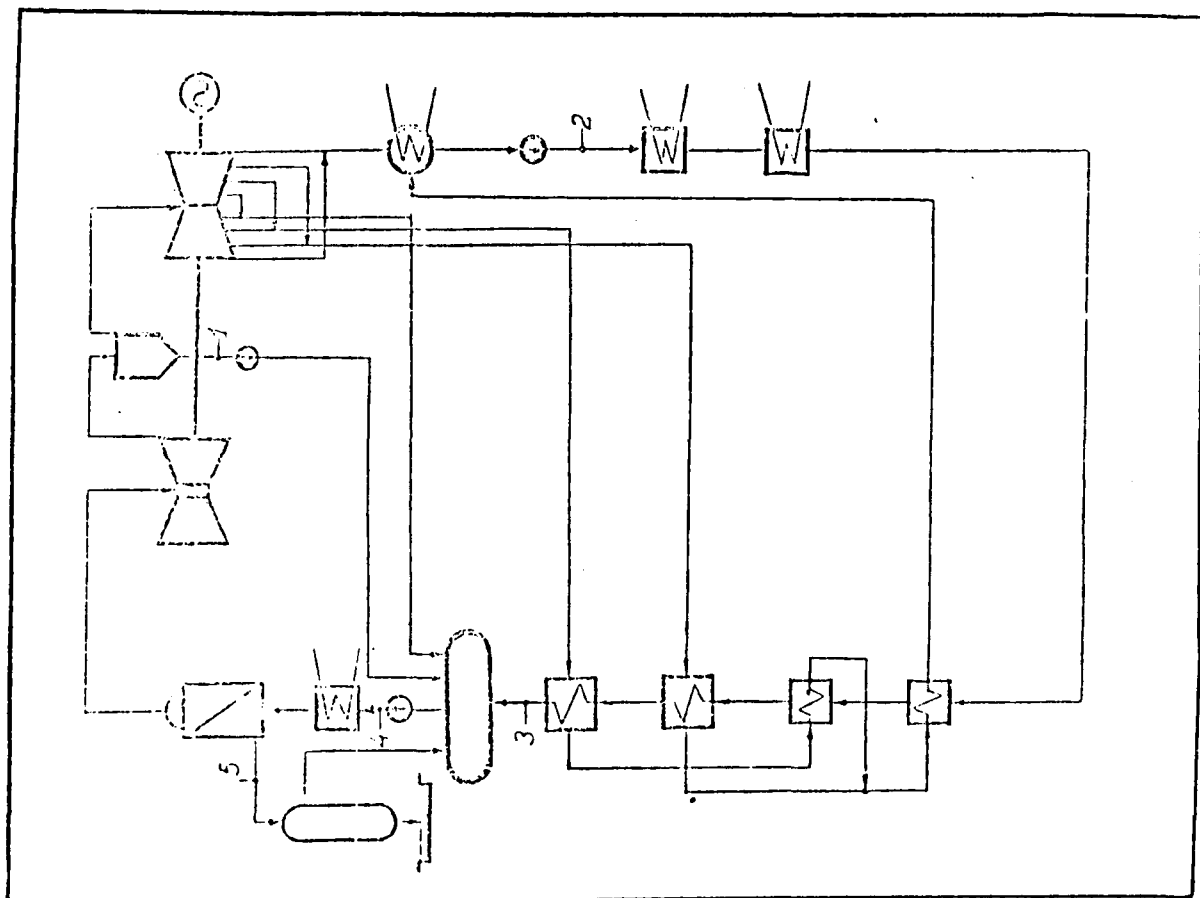


Figura 1.- Tomamuestras en el Sistema Secundario de la CNA I.

Resultados

En la Tabla 1, se muestran las concentraciones medias de Fe, Cu y Zn filtrables por membrana 0.45μ en los distintos sistemas del circuito secundario de CNA I. En la caracterización de los óxidos se hallaron estructuras de magnetita, hematita y goetita. La comparación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas se muestran en la Tabla 2.

TABLA 1

Concentraciones medias para distintos sistemas (ppb) (filtrables poro 45μ)

	Fe	Cu	Zn
RW	289	1.04	2.9
RL	13.2	.37	.38
RM	11.5	.48	.28
RM'	12.7	.48	—
RK	8.0	—	—

Los gráficos de frecuencia vs diámetro de partícula son curvas típicas de distribución cuyas características dependen de los parámetros de operación de cada sistema.

TABLA 2

Comparación de relaciones Fe(II)/Fe total en diferentes sistemas

Sistema	Titulación	Rayos X	Espectrofotometría Mossbauer
RM	0,13	0,14	—
RL	0,06	0,09	—
RW	0,09	0,14	0,16

En las Figuras 1 y 2 se observa el transporte de Fe y Cu retenibles por poro 0.45μ .

Conclusiones

El balance de masa en el GV determina que se produce una acumulación del orden del 10g/h , de Fe en cada uno, que en un año de operación efectiva originaría alrededor de 90 kg .

El transporte de sólidos no retenibles en 0.45μ es del orden de 40-50% del total transportado.

Alrededor del 95% del Cu y Zn transportado queda retenido en el GV.

El Fe transportado se origina: mayoritariamente en las turbinas de baja presión, precalentadores lado extracción y condensador (aproximadamente 70%), solo un 20% proviene del tanque de alimentación y accesorios y menos del 10% del separador de humedad.

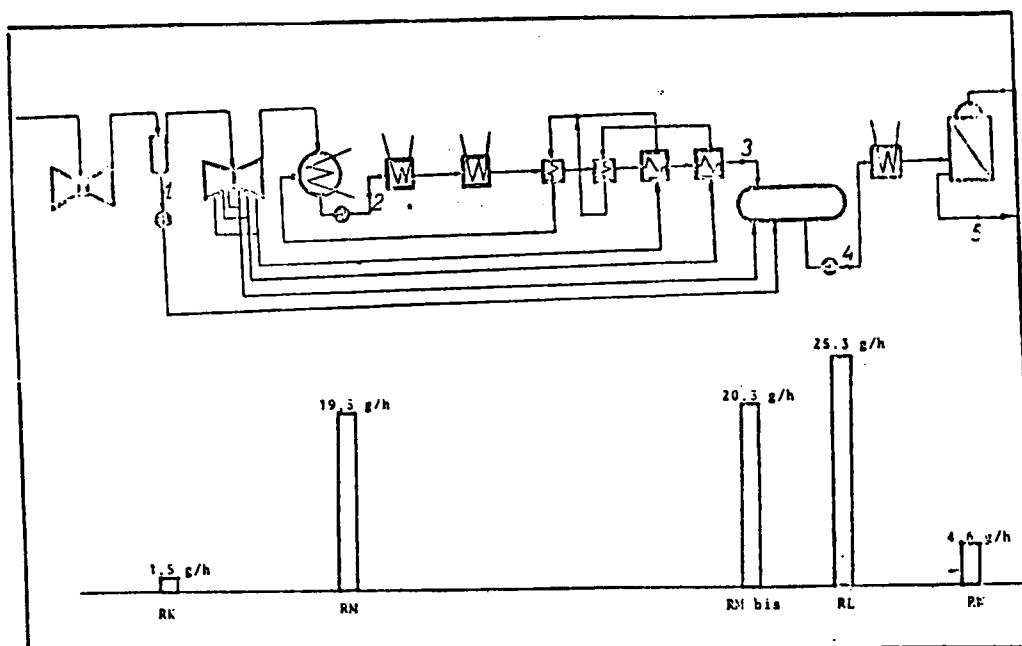


Figura 2.- Transporte de Fe retenible por poro 45μ .

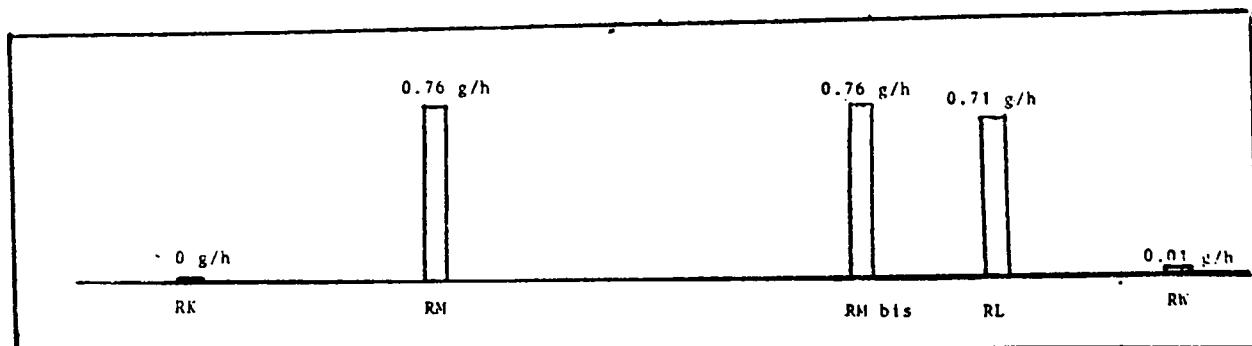


Figura 3.- Transporte de Cu retenible por poro 45 μ

La instalación de filtros de 3 μ sobre el condensado principal retendría menos del 30-40% del Fe total transportado y un FEM en el condensado del separador de humedad menos del 10% de lo que se deduce que adicionar estas costosas instalaciones sólo pospondrían la limpieza mecánica del GV.

El cambio de material en el condensador de CNA II permitirá un pH de trabajo más alto y consecuentemente disminuirán los productos de corrosión generados que se esperan en concentraciones 3ppb.

-CNEA-DI-4/82-IN-QR-C18.- "Generación y Transporte de Productos de Corrosión en el Sistema Secundario de la Central Nuclear Atucha I".

38, TRANSPORTE DE PRODUCTOS DE CORROSION EN EL SISTEMA SECUNDARIO DE LA CNA I DURANTE TRANSIENTES OPERACIONALES.

S. Alí, L. García Rodenas, M. Grimaux, A. Iglesias, R. Jiménez Rebagliati, A.J.G. Maroto, N.H. Piacquadio, J. Romagnolo, D. Scopetta, G. Urrutia y M. Villegas*.

Introducción

En un trabajo anterior¹ se estudió la generación y transporte de productos de corrosión de CNA I en estado estacionario, trabajando la planta al 100 % de potencia térmica. Dada la importancia de tales fenómenos, el objetivo del presente trabajo es su análisis en condiciones transientes de operación: paradas, arranques o variaciones de potencia de la Central y su vinculación con los cambios térmicos, hidrodinámicos y rédox.

Descripción del ciclo agua vapor

La Figura 1 es un esquema simplificado del circuito secundario de CNA I. Las operaciones principales en un arranque desde parada fría, son: calentamiento del agua de alimentación con la caldera auxiliar, calentamiento de las cañerías con vapor auxiliar, elevación de potencia térmica hasta 30 % "bypasseando" la turbina, aperura de válvulas de vapor principal, variación escalonada de potencia hasta sincronización del ciclaje y conexión a la red.

La diferencia con un arranque desde parada caliente es que en esta última se mantiene la temperatura en el agua de alimentación mediante el sistema auxiliar.

En una parada se produce la caída escalonada de potencia térmica. Al alcanzar un valor del 60 % es posible "by passear" vapor directa-

*.Departamento Prospectiva y Estudios Especiales

mente al condensador. La secuencia posterior depende del tipo de tarea a realizar que haya originado la parada.

Transientes considerados

En este trabajo se analizan dos arranques desde parada fría. el primero producido el 26-9-82 luego que la planta permaneciera fuera de servicio durante 66 días en los que se procedió a cumplir con las tareas de mantenimiento bianuales incluyendo la limpieza de los GV con agua a presión. En este caso se alcanzó una potencia de aproximadamente 30 % y se interrumpió el servicio.

El segundo arranque tuvo lugar el 22-11-82. Se alcanzó una potencia estacionaria de 50 % y la generación energética siguió el esquema de plantas de punta con un máximo de 75-80 % de potencia en las horas de picos de consumo-20.30 a 22 horas. Estos transientes también fueron estudiados.

Las paradas fueron consideradas correspondieron a la madrugada del 16-12-83 y al 29-6-84. En ambos se llevó la planta al estado de parada caliente.

Trabajo experimental

Sistemas de muestreo

los sistemas utilizados se indican en la Tabla I. El análisis de su representatividad está incluido en el trabajo sobre estado estacionario¹.

Determinaciones analíticas

Las muestras obtenidas según 4.1 fueron analizadas para determinar (Fe) total mediante espectrofotometría de absorción del complejo Fe³⁺ (II) (SCH₂Coo)₂² en medio amoniacal o del complejo con TPTZ⁴, según el rango de concentración.

En los arranques se estudiaron las condiciones químicas de operación por determinación de hidracina⁵, conductimétrica de amoníaco en condensado principal y de O₂ en el agua de alimentación mediante lectura del Oxiflux instalado en línea.

Técnicas complementarias

Se utilizó observación en el microscopio de barrido Philips SEM-500 de sólidos filtrados por membrana 0.45, analizando simultáneamente con el sistema EDAX Modelo 711. Se realizaron además diagramas de difracción de Rayos X con un equipo difractómetro de polvos Philips PW1063.

Resultados

Análisis químicos

La evolución de la potencia térmica y las concentraciones de hierro total contenidas en el agua de alimentación y de purga de ambos generadores se grafica en función del tiempo en las Figuras 2, 3, 4 y 5 para cada uno de los cuatro transientes considerados.

Estos datos están consignados en las Tablas 2, 3, 4 y 5 respectivamente. En el caso de los arranques y ciclajes se incluyen las concentraciones de hierro en todos los componentes del sistema. La Tabla 6 muestra los valores medios de concentración correspondientes al estado estacionario al 100 % de potencia, considerados como referencia..

Las condiciones químicas del medio circulante corresponden a las especificaciones de alcalinidad y redox. En los generadores de vapor acompañan las variaciones del inventario de líquido y recirculación. Los fenómenos de recovery y hide out de sales se estudian en un trabajo específico sobre el tema .

Características estructurales y morfología

En los sólidos filtrados de agua de alimentación se ha encontra-

do una morfología heterogénea, con presencia de algunos cristales grandes y agujetas, según se observa en la Figura 6, Foto 1, además de aglomerados de magnetita. El análisis EDAX indica la presencia de Fe, Cu y Zn. Los diagramas de Rayos X muestran proporciones variables de magnetita y hematita. No hay evidencias de cantidades apreciables de otros óxidos.

En los óxidos filtrados de agua de purga se observan aglomerados de cristalitos esféricos característicos de magnetita y otras morfologías. El análisis EDAX indica la presencia de Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Si, Na, S y Ti entre otros. Los diagramas de Rayos X muestran mayoritaria presencia de magnetita y hematita, cuyas proporciones varían entre 35-40 % de magnetita por Ej. para la parada del 16-12-83 y 65-70 % para la parada del 29-6-84.

Transporte de hierro en el circuito secundario

A partir de los resultados de las Tablas 2, 3, 4 y 5 y teniendo en cuenta los respectivos caudales, se analiza el balance neto del hierro transportado sobre cada generador, ya sea disuelto o suspendido. Estos balances se resumen en la Tabla 7.

Conclusiones

La concentración de Fe transportado a través de todos los componentes del sistema aumenta durante estos transientes respecto de condiciones estacionarias. Se produce además una salida efectiva de productos de corrosión de los generadores de vapor a través del sistema de purga. Su magnitud es variable, en general mayor a la velocidad de acumulación de óxidos durante el estado estacionario de referencia. Una excepción a esta tendencia es la salida de productos de corrosión del GV2 luego de la limpieza del mismo con agua a presión.

El tiempo equivalente de acumulación al 100 % de potencia del hierro extraído por purga por hora de transiente se observa en la Tabla 8. Los valores mayores se obtienen en el GV1.

FIGURA 2

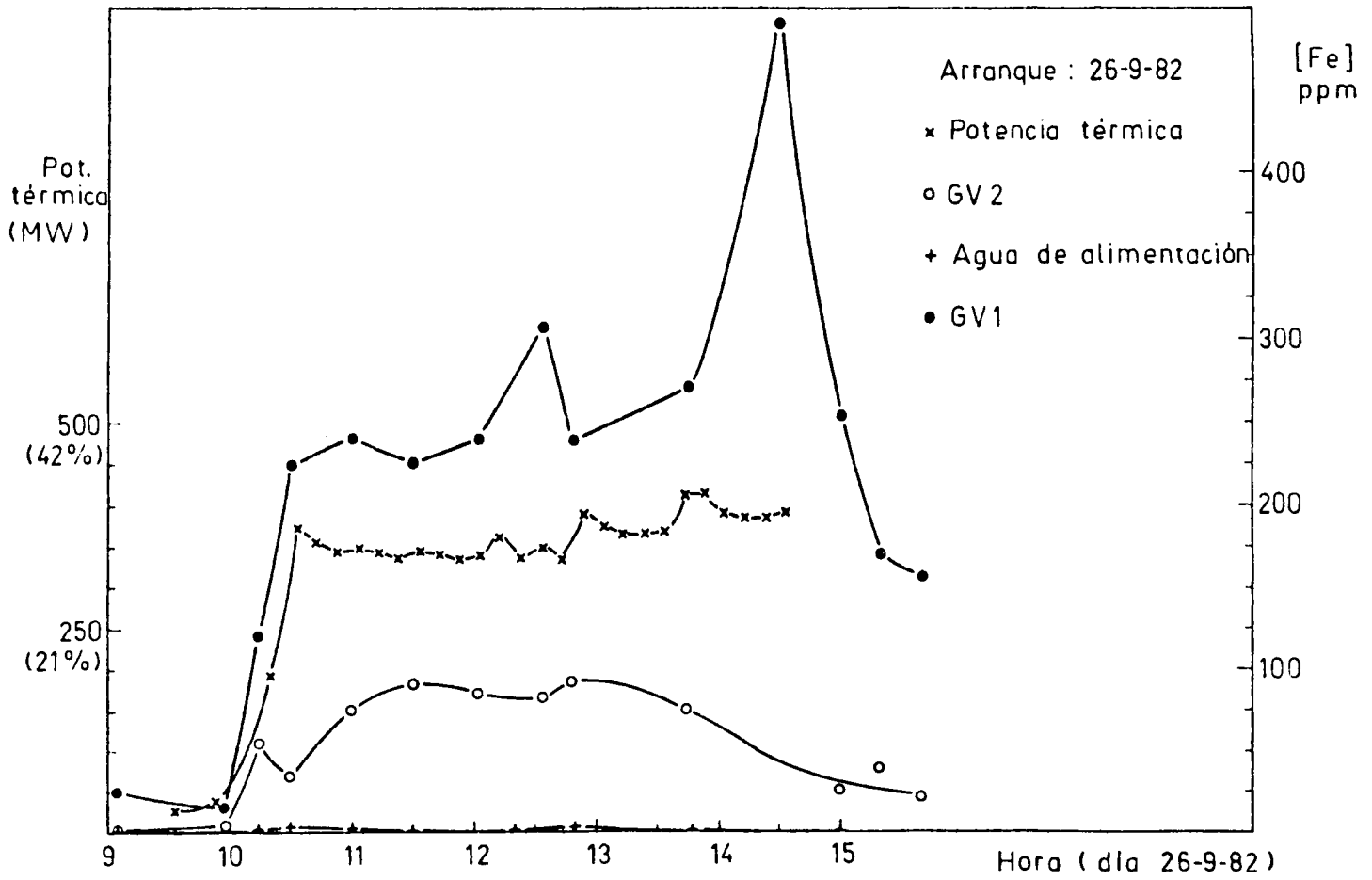
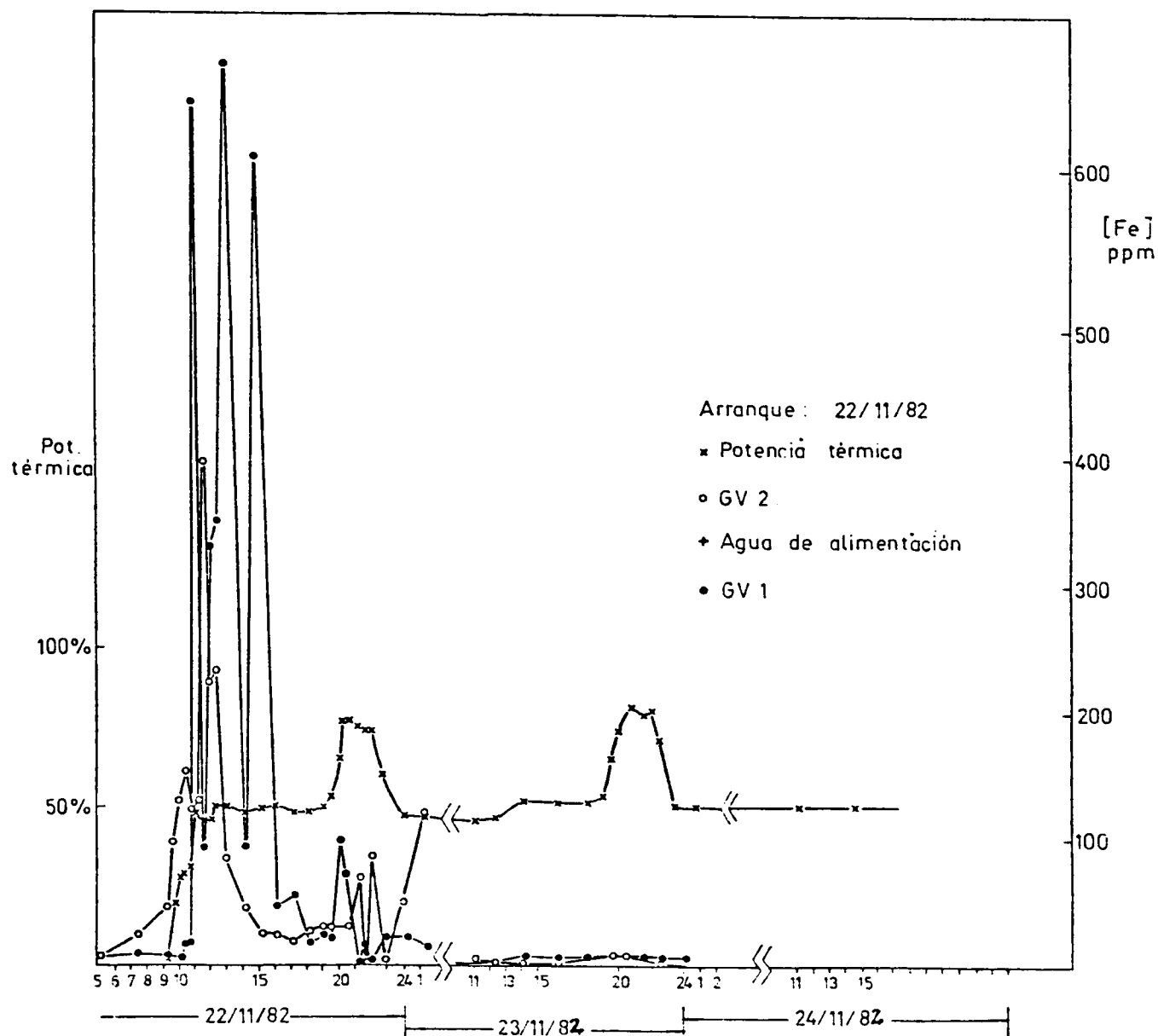


FIGURA 3



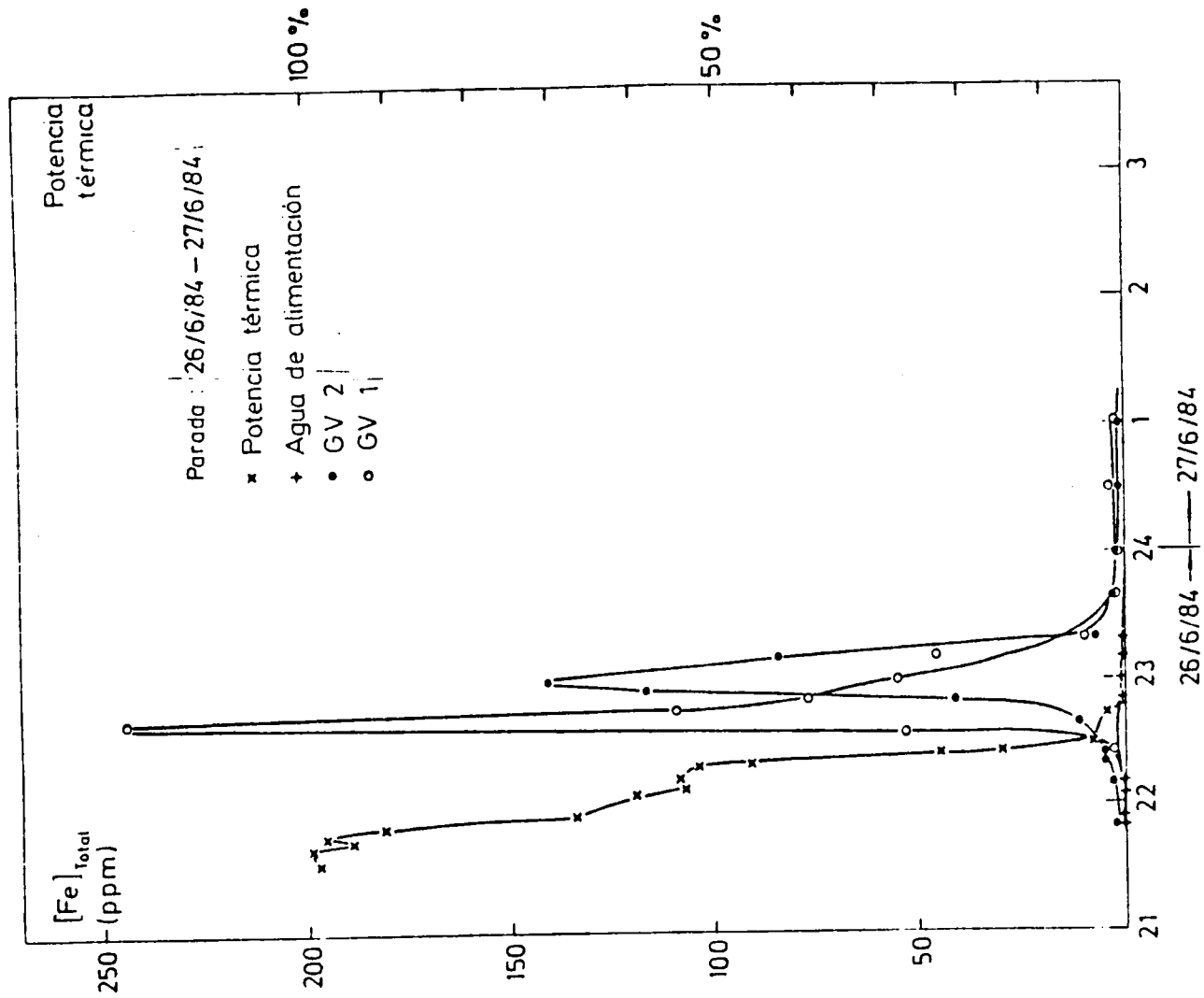


FIGURA 5

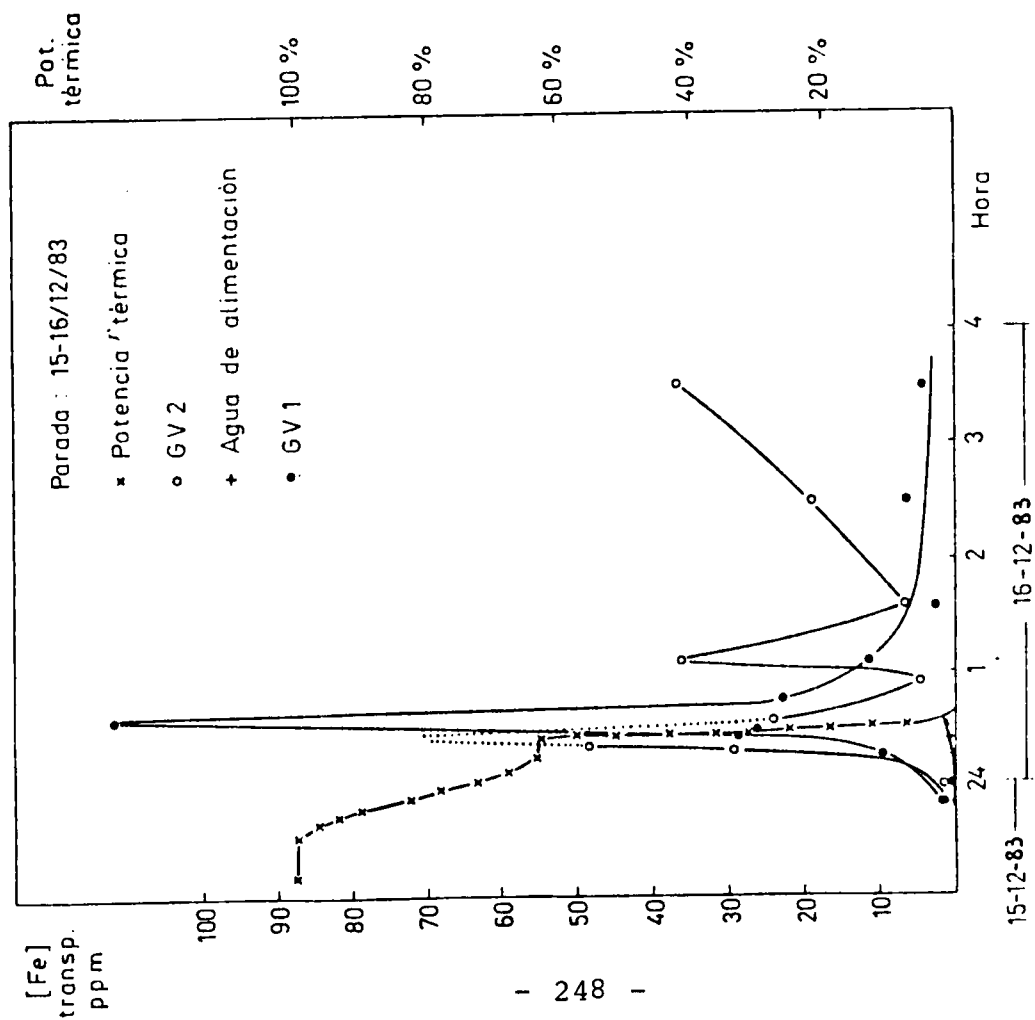


FIGURA 4

FIGURA 6



Foto N°1



Foto N°2

TABLA 1

Tomamuestras	Sistema
RV03	RW: Sistema de purga continúa del GV1.
RV04	RW: Sistema de purga continúa del GV2.
RV05	RL: Sistema de agua de alimentación.
RV06	RK: Sistema del separador de humedad.
RV07	RM: Sistema del condensado principal.
RV12	RM bis: Sistema del condensado principal luego de los precalentadores.

TABLA 2

Arranque 26-9-82: (Fe) total (ppm) para distintos sistemas

Hora	Sistema	RV03	RV04	RV05	RV06	RV07	RV12
	Potencia	(RW)	(RW)	(RL)	(RK)	(RM)	
9:05	0 %	25.8	2.4	0.8		0.6	0.2
9:58	3.4 %	16.3	3.4	1.6		0.6	0.2
10:15	1.4 %	121.7	55.3	2.0		2.8	8.8
10:30	31.0 %	224.2	34.3	4.0		5.9	7.4
11:00	29.2 %	241.1	76.3	3.3		5.1	3.1
11:30	28.9 %	225.6	92.2	1.0		1.6	1.2
12:02	28.6 %	240.4	86.6	1.1		1.3	1.0
12:34	29.1 %	309.0	83.0	0.9	12.7	4.3	2.8
12:48	28.1 %	241.9	92.9	1.7	1.0	3.1	2.4
13:45	38.6 %	271.4	76.3	1.3	0.3	2.4	1.3
14:30	35.1 %	489.0					
15:00	0 %	254.4	26.2	0.2		2.3	0.6
15:20	0 %	171.1	39.6	0.2		2.0	0.3
15:40	%	158.5	20.3	0.1		1.0	0.4

TABLA 3

Arranque 22-11-84:(Fe) total (ppm) para los distintos sistemas

Día	Hora	Sistema Potencia	RV03 (RW)	RV04 (RW)	RV05 (RL)	RV06 (RK)	RV07 (RM)	RV12 (RM bis)
22-11-84	5.00	0	5.9	5.9	2.21	---	0.40	---
	7.20	0	8.9	25.8	1.25	---	0.26	0.16
	9.15	1.61	2.2	46.1	2.32	---	0.22	0.26
	9.42	19.2	2.9	98	4.06	---	2.76	4.61
	10.02	27.5	2.8	129	5.01	---	2.76	4.61
	10.15	28.6	7.7	153	4.06	---	2.03	2.95
	10.40	30.6	8.5	120	4.05	9.66	1.84	6.82
	11.05	48.1	641.5	131	3.50	20.92	0.59	---
	11.35	45.4	91.4	398	1.73	10.69	0.52	---
	12.06	45.2	330.0	227	0.40	7.37	0.12	---
	12.20	50.4	348.4	133	0.18	0.30	0.162	---
	13.00	50.1	667.1	83	0.33	0.04	0.197	---
	14.10	47.7	93.0	46	5.57	0.14	0.168	---
	15.10	49.1	615.0	23.9	0.15	---	---	---
	16.07	49.9	48.0	22.9	0.63	---	---	---
	17.10	47.5	54.0	16.6	0.07	0.50	0.081	0.067
	18.03	48.1	19.4	26.6	0.11	---	---	---
	19.00	49.7	23.5	31.7	---	0.07	0.044	0.059
	19.30	53.3	21.7	29.5	---	---	---	---
	20.00	65.2	99.0	29.5	0.18	0.085	1.888	3.207
	20.20	77.5	71.00	35.0	0.70	0.092	1.466	2.147
	20.40	77.7	---	42.4	2.25	0.076	0.186	0.212
	21.10	75.5	2.6	70.0	0.33	---	---	---
	21.34	74.4	17.2	1.29	0.04	---	---	---
	22.00	74.6	3.7	86.6	0.04	0.024	0.062	0.144
	22.50	60.7	29.1	2.2	0.11	0.031	0.032	0.022
	24.00	46.7	25.3	49.8	0.63	0.017	0.026	0.026
23-11-84	1.15	45.7	15.1	121.7	0.22	0.017	0.041	0.029
	11.00	45.7	2.1	2.7	0.04	---	---	---
	12.10	46.5	1.8	1.8	0.26	---	---	---
	14.07	52.3	5.8	1.7	0.22	---	---	---
	16.05	51.6	5.7	1.8	0.18	---	---	---
	17.59	51.7	5.8	1.6	---	0.036	0.048	0.037
	19.00	53.5	5.8	1.2	0.04	---	---	---
	19.30	65.4	6.7	2.5	0.77	0.049	0.255	0.258
	19.55	74.9	6.3	2.7	0.33	0.046	0.187	0.389
	20.50	81.8	6.5	8.1	0.29	0.046	0.069	0.036
	21.30	79.9	6.5	7.2	0.04	0.077	0.067	0.042
	22.00	81.2	6.5	6.4	0.05	---	---	---
	22.30	71.8	6.2	1.2	---	---	---	---
24.11-84	23.34	50.2	5.8	4.1	0.048	---	---	---
	0.40	50.1	5.6	3.9	0.04	---	---	---
	11.10	50.1	0.47	0.63	0.11	0.016	0.024	0.011
	14.25	---	0.36	0.37	---	---	---	---
29-12-84	---	1	0.13	0.16	0.094	0.065	0.022	0.024

TABLA 4

Parada 15-16/12/83 :(Fe) total (ppm) para agua de purga y alimentación.

día	Hora	Sistema Potencia	RV03 (RW1)	RV04 (RW2)	RV05 (RL)
15-12-83	23.50	100 %	1.07	1.18	0.09
	24.00	70 %	0.45	1.40	0.09
16-12-83	0.10	62.9 %			
	0.16	58 %	9.85	29.86	0.18
	0.20	58 %		48.46	
	0.25	58 %	28.87		0.61
	0.30	25 %	26.37		0.96
	0.35	7.7%	111.97	24.16	
	0.40	3.5%			
	0.45	3.1%	22.86		
	0.55	0.0%		4.44	
	1.00	0.0%	11.50	36.11	
	1.20	0.0%			
	1.35	0.0%	2.98	6.50	
	2.00	0.0%			
	2.30	0.0%	6.77	19.61	
	3.00	0.0%			
	3.30	0.0%	4.31	36.60	

TABLA 5

Parada 26-6-84: (Fe) total (ppm) para agua de purga y alimentación.

Día	Hora	Sistema Potencia	RV03 (RW)GV1	RV04 (RW)GV2	RV05 (RL)
26-6	21.50	93 %	1.02	1.60	0.28
	21.55	80 %			0.05
	22.05	60 %			0.02
	22.10	53 %		2.61	0.04
	22.20	45 %		4.22	
	22.25	10 %	2.08	44.78	2.62
	22.35	3 %	53.16		
	22.40	2 %	244.92	10.80	
	22.45	0 %	109.66		
	22.50	0 %	77.88	40.58	
	22.52	0 %		116.84	
	22.55	0 %	55.37	140.40	
	23.00	0 %	45.76	84.32	
	23.10	0 %	9.54	7.00	
	23.20	0 %	1.97	2.62	
	23.40	0 %	1.57	1.74	
	24.00	0 %	3.08	1.26	
27-6	0.30	0 %	1.91	1.30	

TABLA 6

Referencia: Estado estacionario al 100 % de potencia. Valores medios de (Fe) total (ppm) para los distintos sistemas.

Sistema	RV03	RV04	RV05	RV04	RV07	RV12
Potencia	(R_w) ₁	(R_w) ₂	(RL)	(RK)	(RM)	(RM bis)
100 %	0.289	0.289	0.013	0.008	0.012	0.012

TABLA 7

Balance de masa de Fe transportado sobre los generadores de vapor de CNA I durante transientes

Transiente	Desde		Hasta		Tiempo	Entrada agua de alim. a c/GV (kg)	Salida purga GV1 (kg)	Salida purga GV2 (kg)	Salida neta (kg)	
	día	hora	día	hora					GV1	GV2
Arranque	26-9-82	9,00	26-9-82	16,00	7 hs.	2.100	6.500	1.230	4.400	-0.870
Arranque	22-11-82	5,00	22-11-82	24,00	19 hs.	6.700	20.500	9.500	13.800	2.800
Parada	15-12-83	23,50	16-12-83	3,30	3 hs.40'	0.100	0.200	0.260	0.100	0.160
Parada	26-6-84	21,50	27-6-84	0,30	2 hs.40'	0.090	0.130	0.110	0.040	0.020

TABLA 8

Tiempo equivalente de acumulación de Fe en GV al 100 % de potencia por hora de transiente.

Transiente	Tiempo equivalente acumulación (hs)	
	GV1	GV2
Arranque 26-9-82	63	
Arranque 22-11-82	73	15
Parada 15-12-83	2.7	4.4
Parada 26-6-84	1.5	0.8

- 1.- CNEA-DI-4/82 - IN-Qr-C18 - "Generación y transporte de productos de corrosión en el sistema secundario de la CNA I".
- 3.- Vogel, A.I., "Quantitative Inorganic Analysis" 2nd Ed. Longmans, (1958).
- 4.- IN-QR-C17, (1981).
- 5.- C.N. Atucha I. Manual de Técnicas de Laboratorio.
- 6.- "Recovery" de Sales en el Generador de Vapor de Atucha I.
Corti, H., Curti, R., Larotonda, R.M., Piacquadío, N.H., Scopetta, D.
Riesgo, J.G. y Urrutia, G. XII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear y III Encuentro Latinoamericano.

D. Scopetta y G. Urrutia.

En el presente trabajo se analiza la relación existente entre los perfiles de barras y el desgaste de tubos en el generador de vapor de Atucha I. Como es sabido debido al desgaste de los materiales del sistema secundario se generan productos de corrosión en suspensión, y los generadores de vapor actúan como trampas de esos productos⁽¹⁾. Parte de estos óxidos se depositan sobre los tubos constituyendo el fouling mientras que el resto se deposita sobre la placa tubo creando la pila de barras.

En esta pila de barras aparecen fenómenos de concentración de impurezas y aditivos no volátiles debido al "steam blanketing" y causa en los generadores de vapor con tratamiento fosfato el fenómeno conocido como "wastage corrosión" que consiste en el desgaste del tubo justo por debajo del nivel de los barras, este fenómeno fue comprobado en varias centrales construídos por KWU en Alemania Federal⁽²⁾.

En este trabajo se comparan los resultados de inspecciones realizadas en los generadores de vapor de CNA I en las paradas programadas de 1980 y 1982.

En las Figuras 1, 2, 3 y 4 es posible observar el mapa de niveles la pila de barras en los generadores de vapor 1 y 2 caliente y fría, en las Figuras 1 y 2 se ha marcado además la posición de los tubos con un adelgazamiento mayor del 20%, todas estas medidas fueron determinadas por KWU con la técnica de corriente parásitas en el año 1982.

Las Figuras 5 y 6 muestran los niveles para la pila de barras determinados en la parada de 1980.

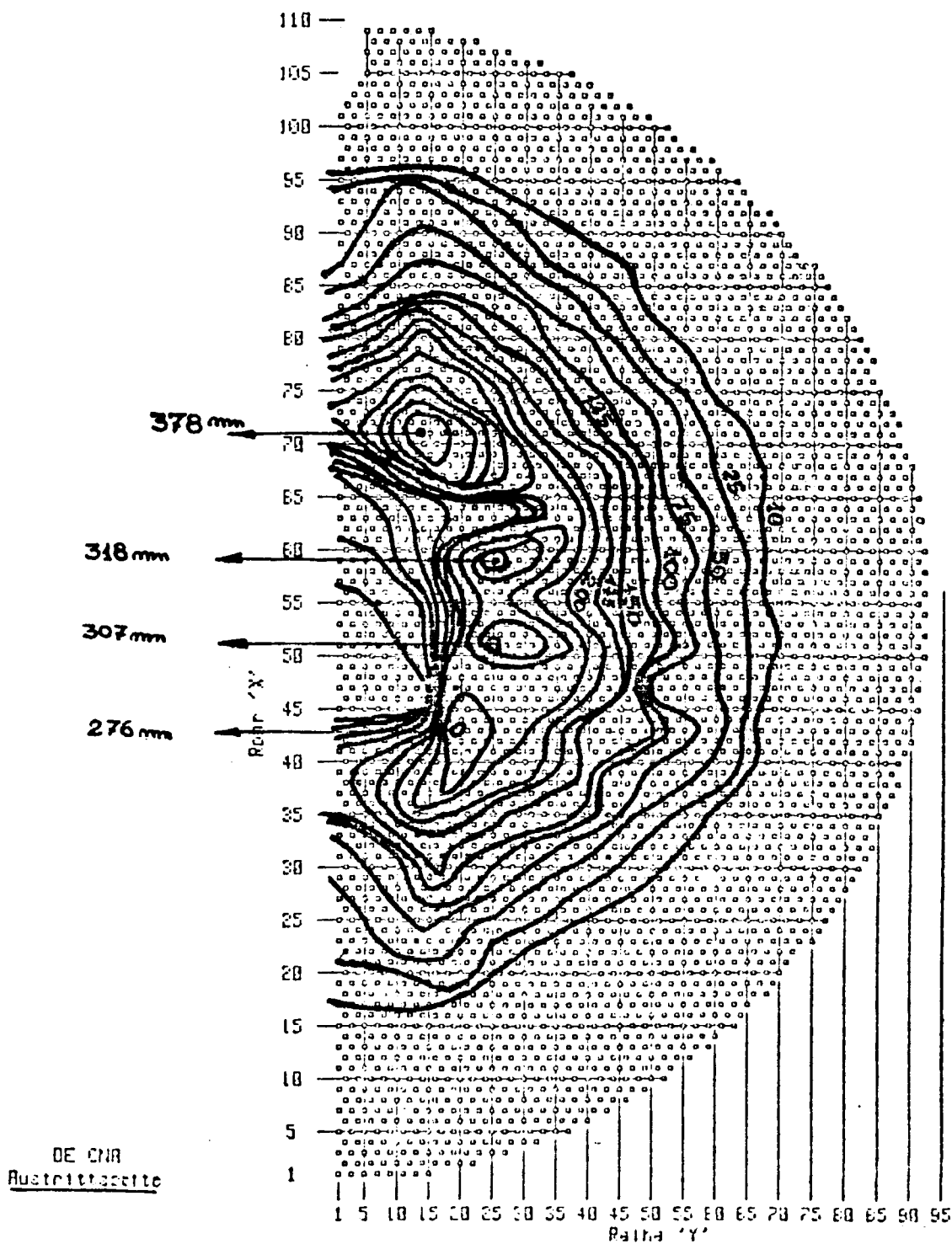


Figura 4.- Gerador de Vapor 2.- (Lado salida) (1982)

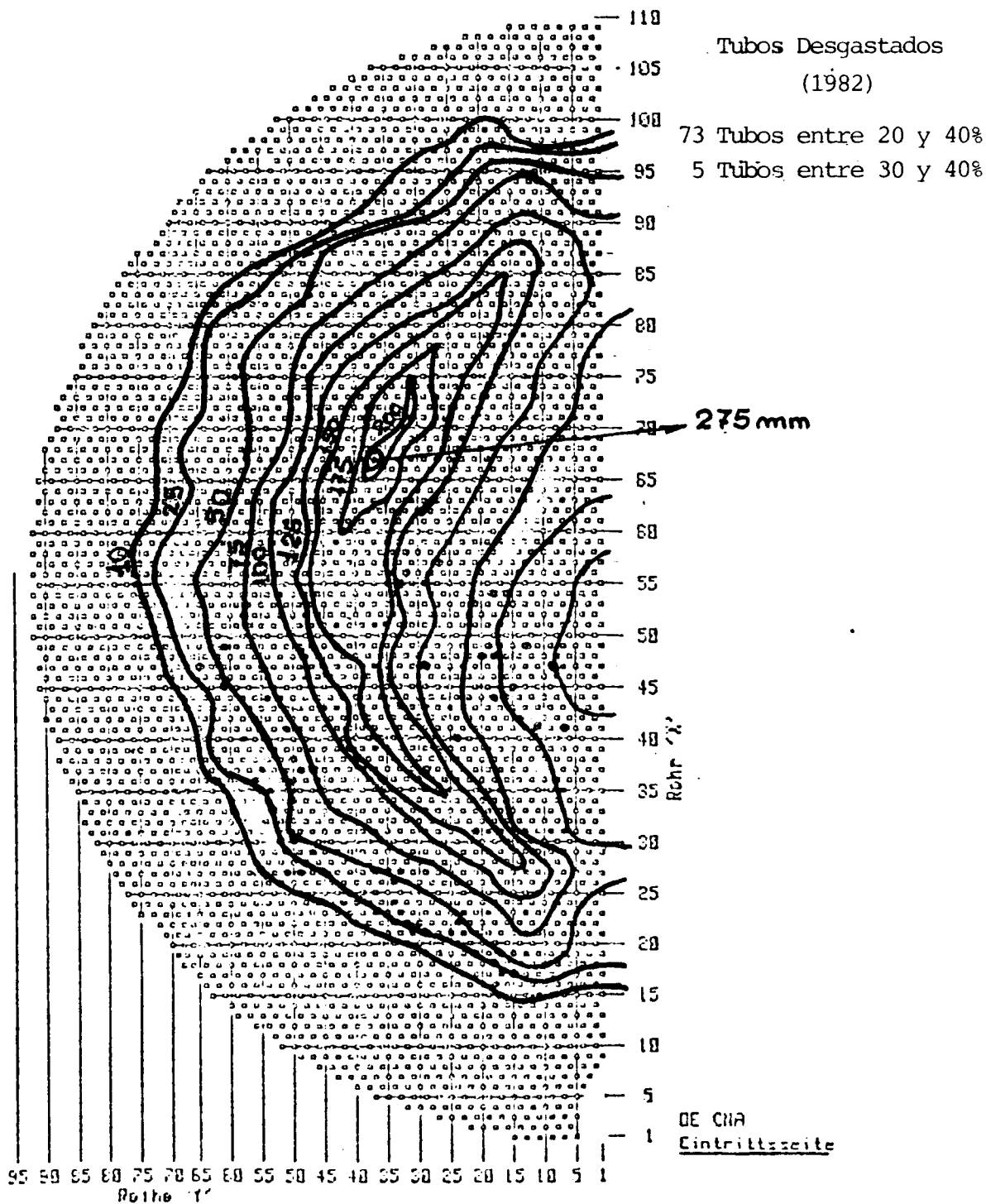


Figura 3.- Generador de Vapor 2.- (Lado entrada).

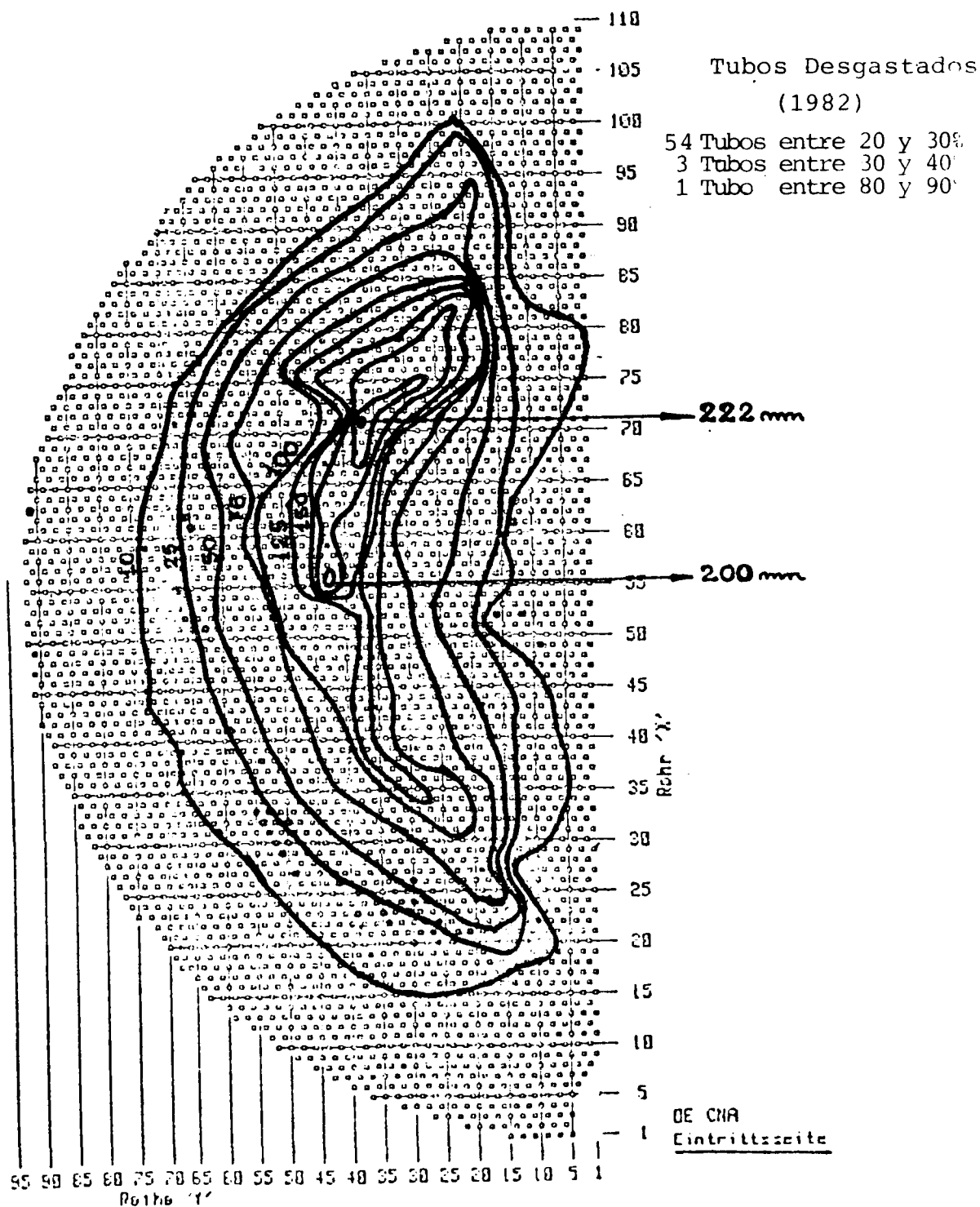


Figura 1.- Generador de Vapor 1.- (Lado entrada)

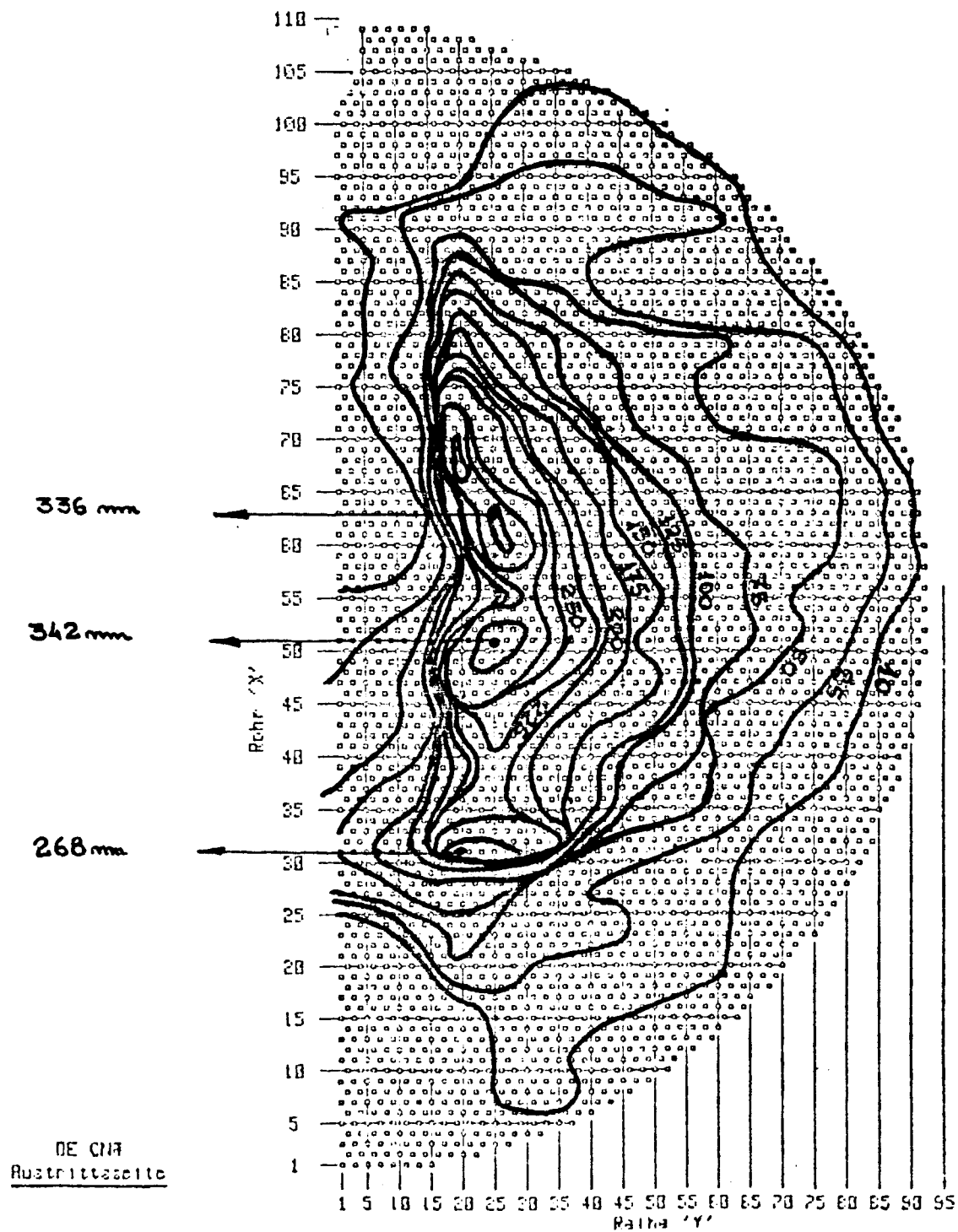


Figura 2.- Generador de Vapor 1.- (Lado salida) (1982)

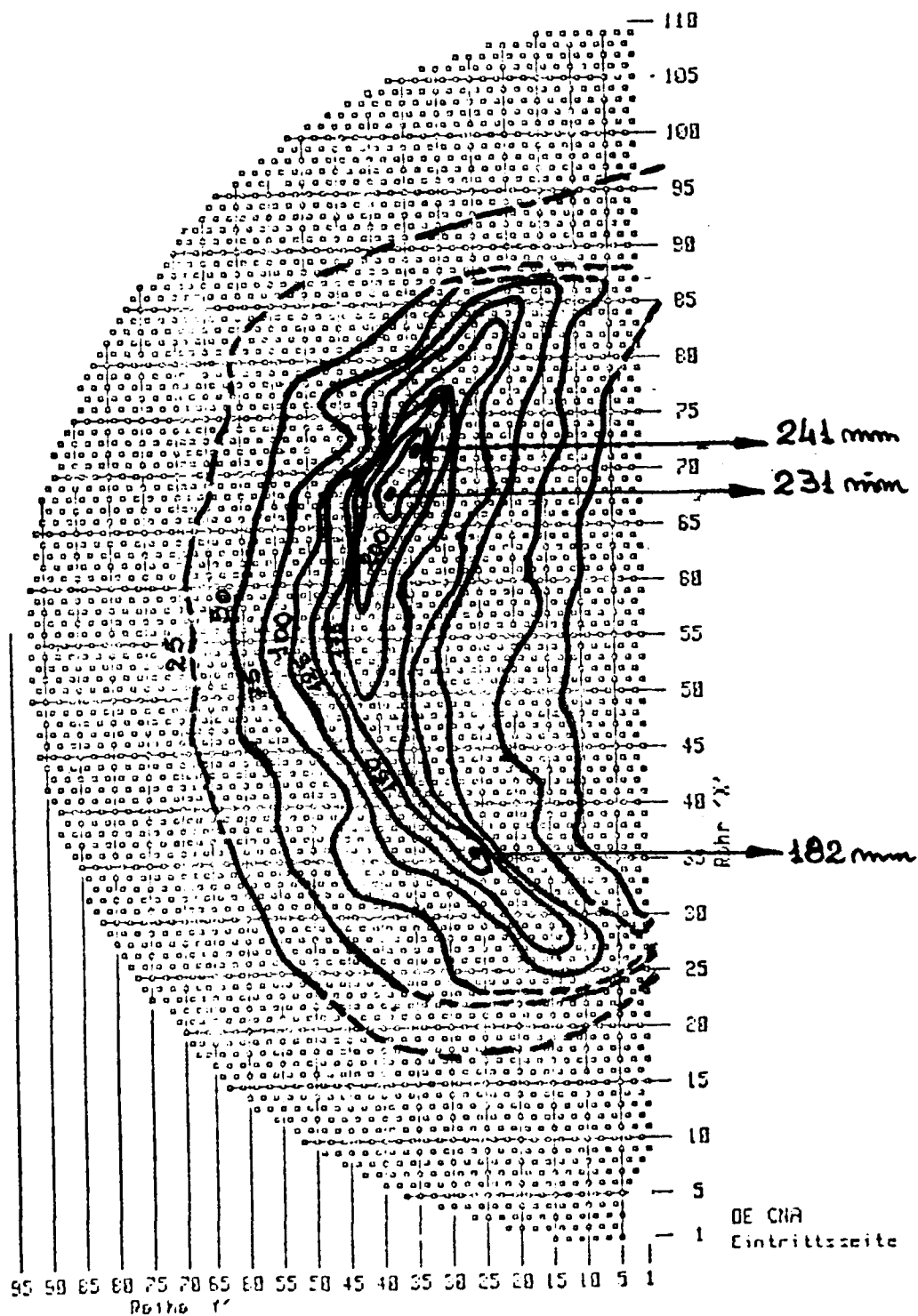


Figura 5.- Generador de Vapor 2.- (Lado entrada) (1980)

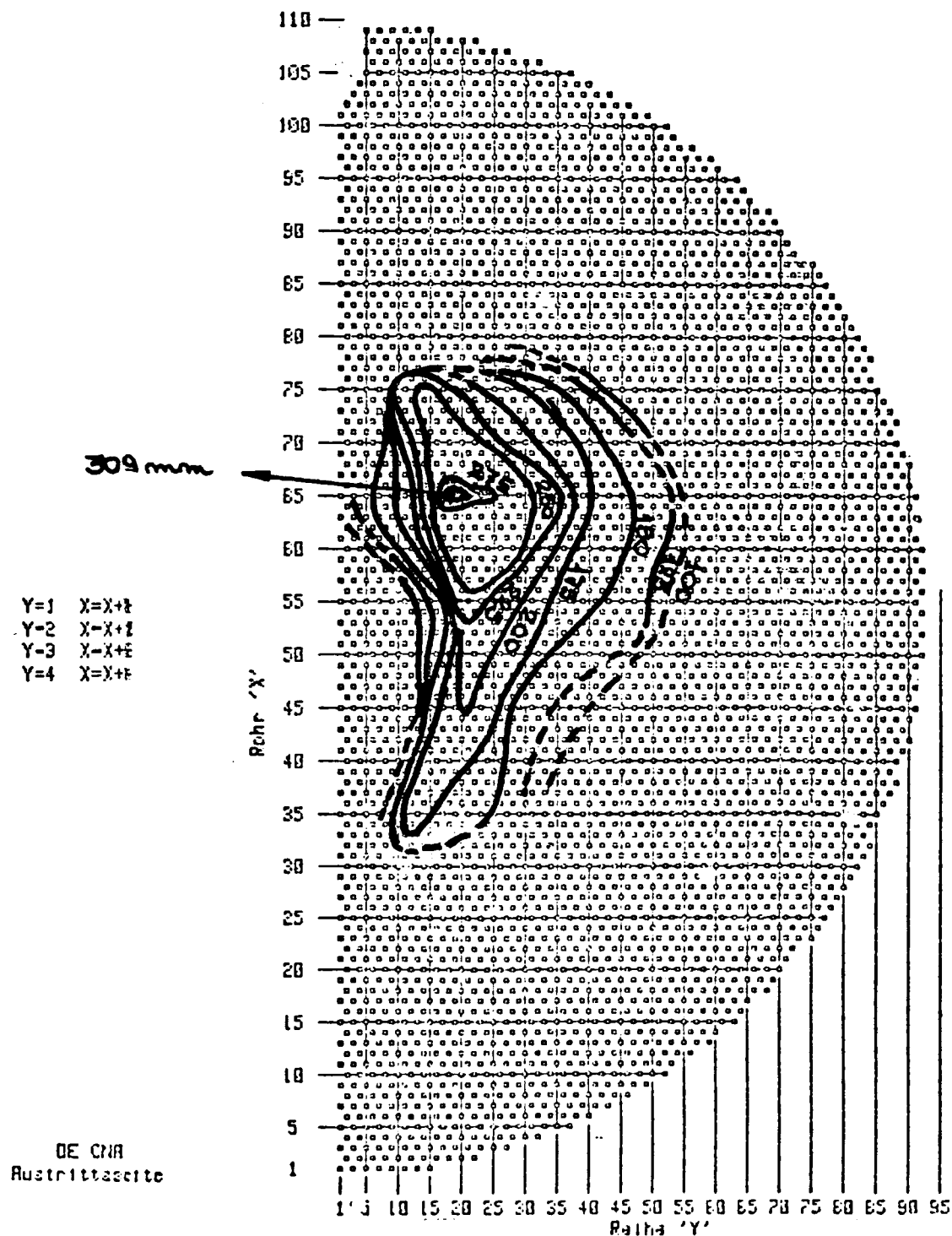


Figura 6.- Generador de Vapor 2.- (Lado salida) (1980)

TABLA 1

Generador 2 (1980)

Rama Caliente

Izq. 14 lts.

Der. 11 lts.

Total 25 lts.

Generador 2 (1982)

Rama Caliente

Izq. 28 lts.

Der. 17 lts.

Total 45 lts.

Rama Fría

Izq. 36 lts.

Der. 27 lts.

Total 63 lts.

Generador 1 (1982)

Rama Caliente

Izq. 19 lts.

Der. 12 lts.

Total 31

Rama Fría

Izq. 23 lts.

Der. 27 lts.

Total 55 lts.

En la Tabla 1 se observan los volúmenes de barro los que fueron calculados para cada mitad simétrica de cada rama.

Observaciones

- 1.- La pila no es simétrica respecto al eje de simetría del generador de vapor, este efecto es especialmente observado en la rama caliente.
- 2.- Los tubos adelgazados están localizados esencialmente en la mitad con menor altura de barro.
- 3.- En el caso de generador de vapor 2 donde es posible la comparación con la inspección de 1980 se observa que donde la altura de barro no ha variado, o variado muy poco se hallan localizados los tubos con pared desgastada.

Conclusiones

La pila de la zona caliente es asimétrica y este hecho puede ser la causa de la distribución asimétrica de los tubos desgastados.

La posición de los tubos desgastados en áreas donde el nivel de barro es estacionario parece ser una confirmación que la "wastage corrosion" es la causa del desgaste.

La distribución asimétrica puede ser explicada en principio por la asimetría de la cámara destruidora caliente y fría del G.V., siendo este tema para un futuro estudio.

M.A. Blesa, N.H. Piacquadio y G.A. Urrutia.

Los mecanismos de control de entrada de O_2 en el agua que alimenta los generadores de vapor de la CNA I pueden dividirse según su naturaleza en físicos o químicos.

Físicamente el O_2 se elimina por los tubos de venteo del tanque de alimentación y el control químico del H_2O se realiza mediante la dosificación de una solución de hidracina catalizada conocida comercialmente como Levoxin.

Este es un aditivo químico de uso muy generalizado ya que une compatibilidad con las condiciones de operación de alta P y T, ausencia de productos de descomposición bajo la forma de residuos sólidos y propiedades sobresalientes como removedor de O_2 , agente alcalinizante y pasivante de aceros y bronce.

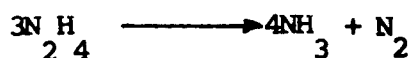
La reacción con O_2 puede escribirse como:



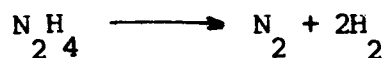
La hidracina que no reacciona en el tanque de alimentación entra en el GV donde la temperatura se eleva a $250^\circ C$. En estas condiciones se produce una rápida descomposición térmica.

La literatura¹ se ocupa de describir esta reacción como compleja y heterogénea que sigue diversos caminos, según las condiciones del medio.

En el caso de los GV la forma predominante sería:



puediendo producirse también algo de H_2 según:



Ambas compiten con la reducción del O_2 y óxidos que pudieran estar presentes.

Teniendo en cuenta la o las reacciones de desaparición de la amina en el GV, podemos introducir un término adicional en el balance de masa sobre el mismo.

$$Q_{AI} C_{AL} - Q_{VA} C_{VA} - Q_W C_W = K_d M_{GV} = \text{Velocidad de desaparición}$$

siendo Q_{AL} = caudal de agua de alimentación a c/GV 970T/h

Q_{VA} = caudal de vapor vivo 952T/h

Q_W = caudal de purga 8T/h

C_{AL} = concentración de N_2H_4 en el agua de alimentación (valor típico: 20 ppb)

C_{VA} = concentración de N_2H_4 en el vapor vivo (valor típico 6 ppb)

C_W = concentración de N_2H_4 en el agua de purga (valor típico: 25 ppb)

K_d = velocidad de descomposición de hidracina por unidad de masa líquida y de tiempo

M_{GV} = masa de agua en el GV

En esta ecuación el tercer término es despreciable frente a los otros dos y el $Q_{AI} \sim Q_{VA}$, por lo que puede reducirse a:

$$C_{AI} - C_{VA} = K_D \frac{M_{GV}}{Q_{AL}}$$

siendo K_D función de la concentración de N_2H_4 en el seno del generador

$$K_D = K_C (C_W)^n$$

donde K_C es la constante cinética para una reacción de orden n en la hidracina.

Parte experimental

Se sacaron muestras de los tomamuestras de los sistemas RV01 o RV02 (vapor de alta presión), RV03 o RV04 (purga) y RV05 (agua de alimentación) y se determinó hidracina espectrofotométricamente con p-dimetilamino benzaldehído en medio sulfúrico .

Resultados

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1, explicitando la fecha y el generador al cual pertenecen.

DATOS DE CONCENTRACION DE NH_2
C.N. ATUCHA I

	GV ₁		GV ₂	
FECHA	C _{Al} -C _{VA}	C _W	C _{Al} -C _{VA}	C _W
26-8-81	16.5	21.5		
9-9-81	15.5	27.5		
21-1-82			13.9	30.0
			15.6	28.3
			12.9	33.1
18-3-82			14.9	32.4
			13.3	21.1
15-4-82	9.6	25.4	10.1	15.8
2-2-83	15.6	21.4	19.4	3.0
	12.6	28.3	10.7	26.4
9-2-83	8.2	12.0	6.4	8.4
	30.0	47.0	29.9	48.0

Discusión

El gráfico $C_{Al} - C_{VA}$ vs C_W (Figura 1) indica una correspondencia lineal entre ambas variables.

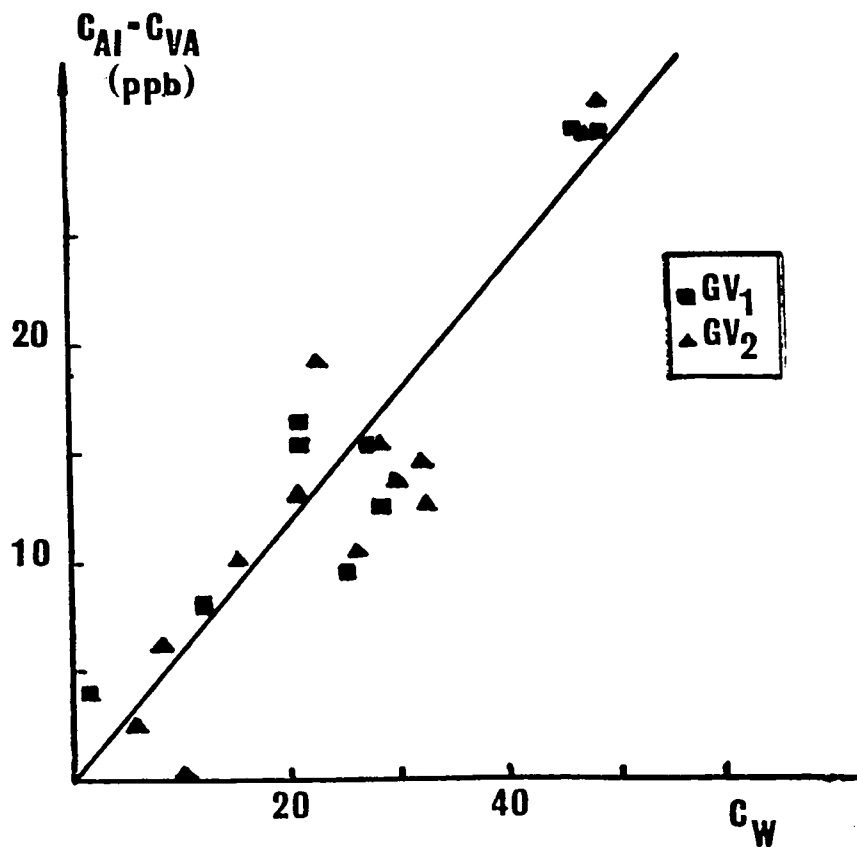


Figura 1.-

El valor de la pendiente, se halla la constante cinética:

$$K_C = K_D \frac{Q_{AL}}{M_{GV}} = 34 \text{ h}^{-1}$$

La reacción de descomposición térmica en el GV es por lo tanto de primer orden y la expresión de su velocidad toma la forma:

$$- \frac{dC}{dt} = 34 \text{ h}^{-1} C_W$$

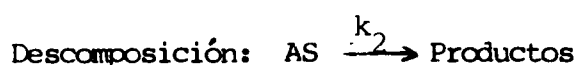
El valor del tiempo de vida media es de 1.2 minutos, que es menos que el tiempo de residencia en el GV.

La hidracina que no se descompone se particiona en ambas fases y la fracción correspondiente sale con el vapor vivo, siendo luego casi totalmente colectada en el separador de humedad.

La expresión de primer orden se interpreta como un proceso heterogéneo ya que la velocidad es demasiado alta para un fenómeno homogéneo. Es probable que la superficie de los tubos intercambiadores de calor actúen como catalizador. La gran superficie de los mismos y la baja concentración de hidracina mantienen el fenómeno fuera de la zona de saturación del catalizador.

Davies y Sayer³ estudiaron la descomposición a temperatura ambiente de esta base con catálisis de Rodio y establecieron una correspondencia entre la velocidad de reacción y la raíz cuadrada de la concentración de la amina, indicativa de una quimisorción disociativa como paso lento del mecanismo. La expresión de primer orden para la descomposición de hidracina en el GV de CNA I presupone la adsorción sobre la superficie catalizadora como el paso determinante de la velocidad total lo que es compatible con su alta dilución.

Para un mecanismo simple de descomposición sobre una superficie:



Si $k_1 \gg k_{-1}$ y k_2 , entonces $v = k_1 (A)$

El producto de esta reacción se supone que es predominantemente NH_3 .

La única referencia a GV de Centrales Nucleares es un trabajo de 1982, donde se estudiaron las posibles fuentes de producción de H_2 para analizar el proveniente de la corrosión en Salem Unit y hallaron que c/ppb de N_2H_4 que desaparece origina 0.01 ppb H_2 en este caso transcurre con un rendimiento del 8%.

- 1.- Piacquadio, N.H. AI/4/83 Informe Interno CNEA. "Hidracina: Revisión de sus propiedades de interés para el control químico de circuitos secundarios de centrales de potencia".
- 2.- Manual de Técnicas de Laboratorio CNA I.
- 3.- Davies, K.M.C. y Sayer, C.F., Faraday Trans. I 68, part. 10 1884 (1972).
- 4.- Bataglia, P.J., EPRI NP 2703 - DE 83 - 900.525.

41. INTERPRETACION DE LAS RELACIONES DE CONCENTRACION DE VOLATILES
EN LOS GENERADORES DE VAPOR DE CNA I EN FUNCION DE LA POTENCIA
DE OPERACION DEL REACTOR

J. Cesario*, R. Manzi*, N.H. Piacquadio y G.A. Urrutia.

Introducción

La relación entre las concentraciones de NH_3 en el vapor vivo¹ y en el agua de purga de los generadores de vapor de la CNA I es inferior a la que correspondería al equilibrio de partición de la base a la temperatura de trabajo de 256 °C².

En este trabajo se analiza esa relación teniendo en cuenta condiciones de diseño y operación del generador.

La Figura 1 muestra el esquema de diseño de los generadores de vapor de Atucha I.

Un modelo sencillo³ de este tipo de componentes nos permite distinguir las siguientes zonas, indicadas en la Figura 2, : a) Evaporador de flujo paralelo, b) Evaporador de flujo a contracorriente, c) Zona de mezclado, d) Zona de transferencia vertical, e) Separador líquido-vapor, f) Domo de vapor, g) "Downcomer" superior y h) "Downcomer" inferior.

El sistema RW toma de la base del "downcomer" inferior. El líquido purgado está constituido por aporte del sistema de alimentación y agua del generador de vapor que recircula a través del downcomer.

Un balance de masa sobre este recinto para cualquier sustancia volátil, disuelta en el circuito secundario, como se observa en la Figura 3, está expresado por:

$$Q_{DC} \cdot C_{RW} = Q_{Al} \cdot C_{Al} + Q_R \cdot C_L$$

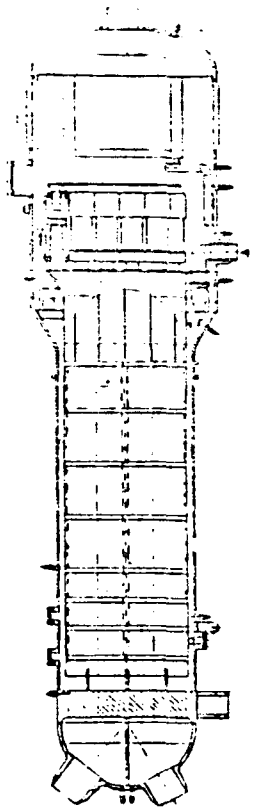


Figura 1.-

Modelo físico de un GV con tubos en U

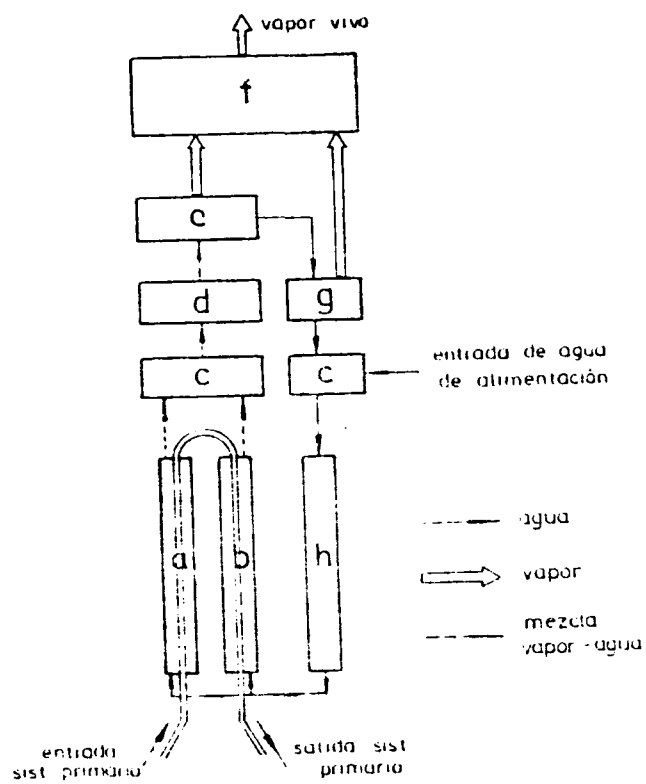


Figura 2.-

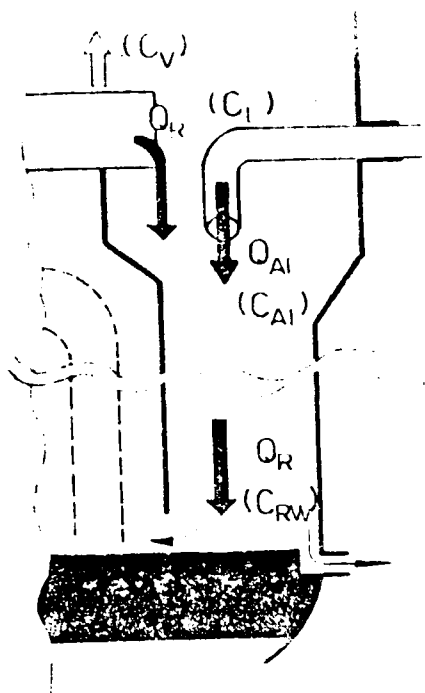


Figura 3.- Diagrama de flujo en el "down comer"

Figura 4.- Factor de recirculación en los GV de C.N. Atucha I.

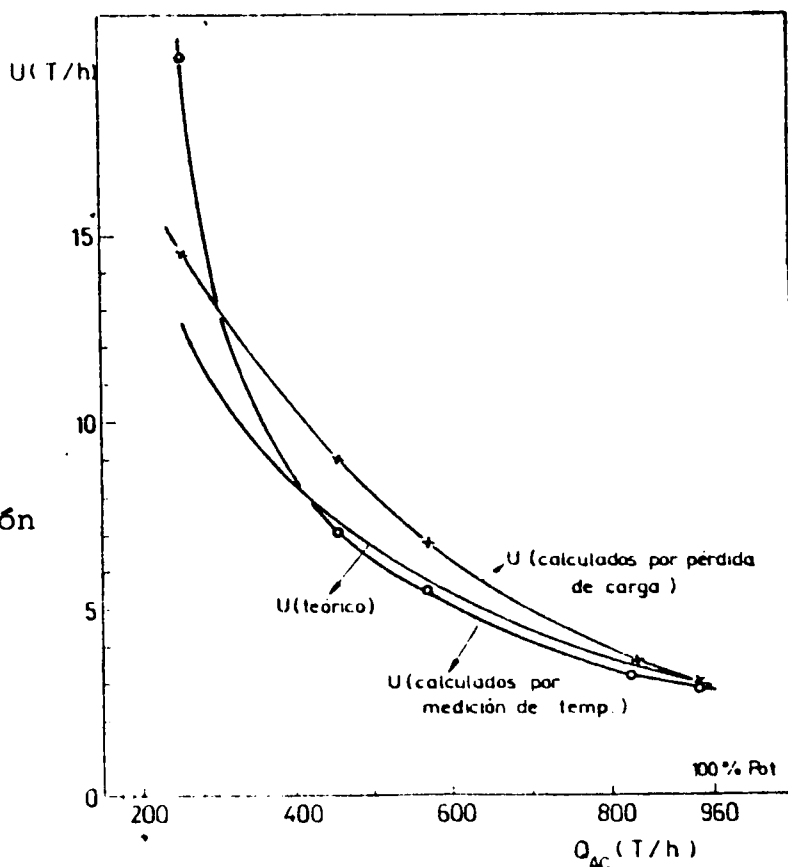
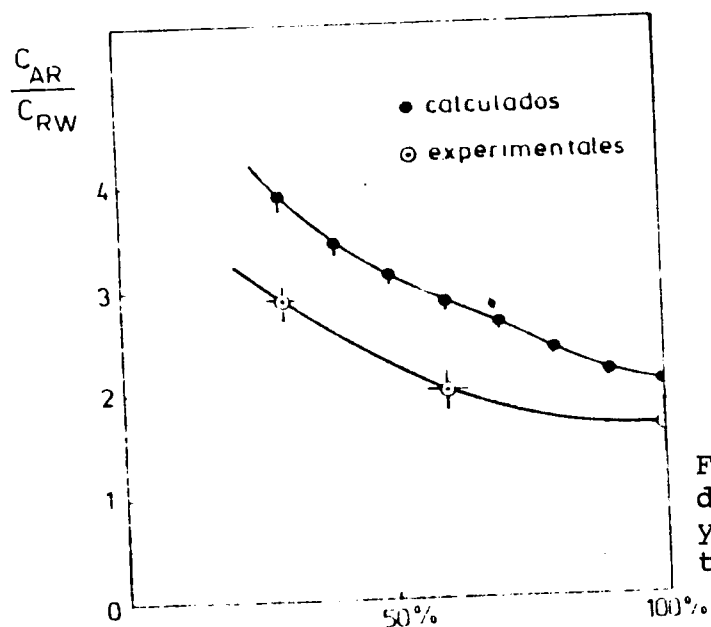


Figura 5.- Relación de concentración de amoníaco en agua de alimentación y purga en función de la potencia térmica de operación.

$$(Q_{Al} + Q_R) \cdot C_{RW} = Q_{Al} \cdot C_{Al} + Q_R \cdot C_L$$

Q_{DC} : Caudal del "downcomer"

Q_{Al} : Caudal de alimentación

Q_R : Caudal de recirculación

C_{RW} : Concentración de la sustancia volátil den purga

C_{Al} : Concentración de la sustancia volátil en agua de alimentación

C_L : Concentración de la sustancia volátil en el líquido del generador de vapor que recircula

Si en el generador de vapor esta sustancia se particiona entre el vapor y el líquido en equilibrio de acuerdo con la constante termodinámica K correspondiente a la temperatura de trabajo, es $C_L = C_V/K$, siendo $C_V \sim C_{Al}$, la concentración en la fase gaseosa.

El factor de recirculación se define habitualmente como la relación entre el caudal total que circula por el "downcomer" y el caudal de alimentación y depende fuertemente de la potencia de operación del reactor:

$$U = \frac{Q_{Al} + Q_R}{Q_{Al}}$$

La expresión final que vincula las concentraciones de la sustancia volátil en los sistemas RL y RW de la CNA I con la constante de partición de la misma y el factor de recirculación en los generadores de vapor es:

$$\frac{C_{Al}}{C_{RW}} = \frac{U}{1+(U-1)/K}$$

En este trabajo se determina experimentalmente el cociente de las concentraciones y se lo compara con los valores teóricos surgidos de la ecuación anterior.

Experimental

Se determinó la concentración de amoníaco⁴ a distintas potencias

de operación del reactor en los sistemas RL y RW.

Resultados y discusión

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la Tabla 1

Para el cálculo teórico, los valores del factor de recirculación U se extrajeron gráficamente de la Figura 4⁵.

Se supone ionización despreciable de la base ya que el método de fosfato congruente empleado en los generadores de vapor de CNA I asegura suficiente alcalinidad.

La Tabla 2 muestra las relaciones calculadas.

En la Figura 5 se comparan los valores medios experimentales con los calculados.

La principal fuente de error en el cálculo teórico es la aproximación $C_V \sim C_{Al}$.

Para un análisis riguroso es necesario introducir un factor de corrección $C = fC_V / C_{Al}$, que es mayor que la unidad. Su valor medio 1.05.

Esta corrección implica un corrimiento de C_{Al} / C_{RW} hacia valores menores, cuya magnitud es mayor para potencias decrecientes, según se indica en la misma Figura.

La presencia de hidracina en el medio puede afectar las mediciones experimentales de concentración de amoníaco. En laboratorio se verificó que este error es despreciable frente a las desviaciones de los valores de planta, que se grafican en la Figura mencionada.

Conclusiones

La discusión anterior permite concluir:

- i) muestras provenientes de los tonamuestras de agua de purga en la CNA I

TABLA I
CONCENTRACION DE AMONIACO (ppm) EN LOS SISTEMAS RL Y RW DE CNA I Y SU CO-
CIENTE EN FUNCION DE LA POTENCIA DE OPERACION DEL REACTOR

Potencia	Fecha	[NH ₃] _{RL}	[NH ₃] _{RW1}	[NH ₃] _{RW2}	C _{Al} /C _{RW}	Valores medios C _{Al} /C _{RW}
30%	6-8-84	0,52	0,17		3,06	2,9 ± 0,2
	8-8-84	0,55		0,35	3,14	
	17-8-84	0,72	0,25		2,88	
	18-8-84	0,70	0,23		3,04	
	18-8-84	0,70		0,28	2,50	
	21-8-84	0,60	0,20		3,00	
	21-8-84	0,60		0,22	2,73	
	22-8-84	0,60		0,20	3,00	
	23-8-84	0,60	0,22		2,73	
	24-8-84	0,51	0,17		3,00	
	25-8-84	0,57		0,22	2,59	
	28-8-84	0,60	0,20		3,00	
	28-8-84	0,60		0,21	2,86	
60%	2-4-84	0,60	0,31		2,30	2,0 ± 0,2
	2-4-84	0,60		0,26	1,96	
	3-4-84	0,72		0,33	2,18	
	4-4-84	0,81	0,40		2,02	
	4-4-84	0,81		0,44	1,84	
	5-4-84	0,81	0,44		1,84	
	5-4-84	0,81		0,40	2,02	
	5-7-84	0,35		0,16	2,18	
	16-7-84	0,67	0,35		1,91	
	18-7-84	0,65		0,39	1,70	
	31-8-84	0,45	0,24		1,88	
	31-8-84	0,45		0,25	1,80	
	4-9-84	0,55	0,25		2,20	
	4-9-84	0,55		0,27	2,04	
	5-9-84	0,47	0,22		2,14	
	5-9-84	0,47		0,21	2,24	
	6-9-84	0,52	0,27		1,92	
	6-9-84	0,52		0,29	1,79	
	7-9-84	0,55	0,26		2,11	
	7-9-84	0,55		0,27	2,03	
100%	9-9-81	1,155	0,785		1,47	1,6 ± 0,3
	9-9-81	0,80	0,6405		1,25	
	24-9-81	0,475	0,241		1,93	
	16-12-81	1,085		0,71	1,51	
	7-1-82	0,741		0,59	1,26	
	20-2-84	0,46	0,26		1,76	
	20-2-84	0,46		0,33	1,40	
	21-2-84	0,54	0,35		1,54	
	21-2-84	0,54		0,35	1,54	
	22-2-84	0,55	0,26		2,11	

Tabla 1 cont.

22-2-84	0,55		0,31	1,77
23-2-84	0,63	0,40		1,57
23-2-84	0,63		0,32	1,96
19-9-84	0,41	0,35		1,17
19-9-84	0,41		0,26	1,57
18-9-84	0,49	0,32		1,53
18-9-84	0,49		0,35	1,40

TABLA 2
Cálculos de la Relación C_{Al}/C_{RW}

Pot. %	Q_{Al} (T/h)	U (teor)	C_{Al}/C_{RW}	U(calc. por pérd. de carga)	C_{Al}/C_{RW}	U(calc. por med. de T°)	C_{Al}/C_{RW}	Δ (supos. $C_V - C_{Al}$)
30	279	11,7	3,67	13,7	3,81	15,5	3,89	-0,12
40	373	8,9	3,39	11,1	3,63	9,4	3,46	-0,10
50	465	7,1	3,16	8,9	3,41	6,9	3,13	-0,08
60	558	5,8	2,93	6,9	3,13	5,5	2,87	-0,07
70	651	4,9	2,73	5,5	2,87	4,6	2,65	-0,05
80	744	4,1	2,51	4,3	2,57	3,7	2,38	-0,04
90	837	3,4	2,28	3,4	2,28	3,1	2,17	-0,03
100	930	2,9	2,08	2,9	2,08	2,8	2,04	-0,02

son representativas del líquido del "downcomer" y no del líquido en contacto con el vapor vivo que parte hacia la turbina, según puede inferirse de los planos mecánicos.

- ii) Es probable que no exista equilibrio de partición de la amina entre las fases líquida y vapor en el proceso de generación de este último y que el fenómeno esté gobernado cinéticamente

- 1.- Blesa, M.A. y otros, Modelo transporte de amoníaco e hidracina en circuitos secundarios de centrales nucleares. IX Reunión Científica de la AATN 2-7-11-81- Bahía Blanca.
- 2.- Jones, M.E., Ammonia Equilibrium Between vapor and Liquid aqueous phases at elevated Temperatures. J. Phys. Chem. 67 1113 (1963).
- 3.- U-Tube Steam Generator Dynamics Modelling and Verification, N.W.S. Bruens, Boiler Dynamics and Control in Nuclear Power Stations. ENES, London, p (1979).
- 4.- Manual de Técnicas de Laboratorio.CNA.
- 5.- Umlaufzahl und Wasser-Dampf-Inventar der Dampferzeuger CNA I bei Voll- und Teillast-KWU-Schwarz R-212-6134, 15/2/84.

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

El conocimiento de la química del ciclo vapor-agua es importante durante la operación en planta pero es también decisivo en la etapa de diseño. Las diferentes opciones de tratamiento químico, tipo de materiales y sistemas de purificación se deben balancear con los requerimientos operacionales de la planta (e.g.; caudales, límites de detección, etc.) para tomar una decisión final.

En ese sentido es muy importante conocer las condiciones fisicoquímicas que prevalecen en varios puntos del circuito secundario de Centrales Nucleares, las concentraciones de aditivos y los probables límites de contaminantes. En particular, es de interés conocer el pH local, la concentración de especies agresivas, la posibilidad de precipitación de especies que pueden formar depósitos o barro en componentes de intercambio de calor, especialmente en condiciones de flujo restringido.

En base a programas de cálculo ya conocidos^{1,2} hemos desarrollado un programa de cálculo general para establecer la composición química estacionaria en varias partes del circuito secundario. Este programa combina los equilibrios químicos de las diversas especies presentes con las condiciones de balance de masa a través del circuito. Para ello es importante contar con buena información fisicoquímica de los equilibrios de una y dos fases que ocurren en el sistema en un amplio rango de temperaturas lo cual implica una evaluación crítica de los datos disponibles, pues en muchos casos se observan grandes discrepancias.

En este trabajo se describe brevemente el programa de cálculo y se ilustra el caso de la distribución de CO_2 en el ciclo vapor-agua y la precipitación de CaSO_4 en el generador de vapor.

El procedimiento de cálculo utilizado para el ciclo vapor-agua de

la CNA I y CNA II se ilustra en la figura 1:

- 1.-Los flujos de vapor y agua son datos de entrada. Los factores locales de concentración se determinan a partir de estos.
- 2.-Se supone que los contaminantes entran al sistema a través de infugas en el condensador, a través de infugas de aire en turbinas y del agua de aporte.
- 3.-Los factores de concentración se controlan por purga, venteo y extracción en el tanque de alimentación, condensador y generador de vapor. Los procesos de concentración inducidos por deficiente transferencia de masa en crevices o depósitos porosos se estudian suponiendo un factor de concentración local o bien se calcula por medio de modelos termohidráulicos.
- 4.-Se consideran los equilibrios líquido-vapor en sustancias típicamente volátiles (e.g., CO_2 , NH_3 y N_2H_4).
- 5.-En la fase líquida se tienen en cuenta los equilibrios de solubilidad, disociación e hidrólisis.

El programa calcula bajo condiciones estacionarias las concentraciones de equilibrio de las especies presentes en cada componente (subsistema) del circuito. En las subrutinas que calculan las matrices de concentración, que se hicieron siguiendo trabajos previos^{1,2}, se tienen en cuenta los coeficientes de actividad de las especies presentes.

Distribución de CO_2 en el ciclo vapor-agua.

Se ha estimado que para la CNA II, bajo condiciones extremas de infugas de aire, habría un límite de 25 ppm de CO_2 en la turbina de baja presión, un valor que es mucho mayor que el límite de 0,5 ppm recomendado para evitar pitting³. Consecuentemente se sugirieron importantes modificaciones en el ciclo vapor-agua para una operación segura. Hemos demostrado

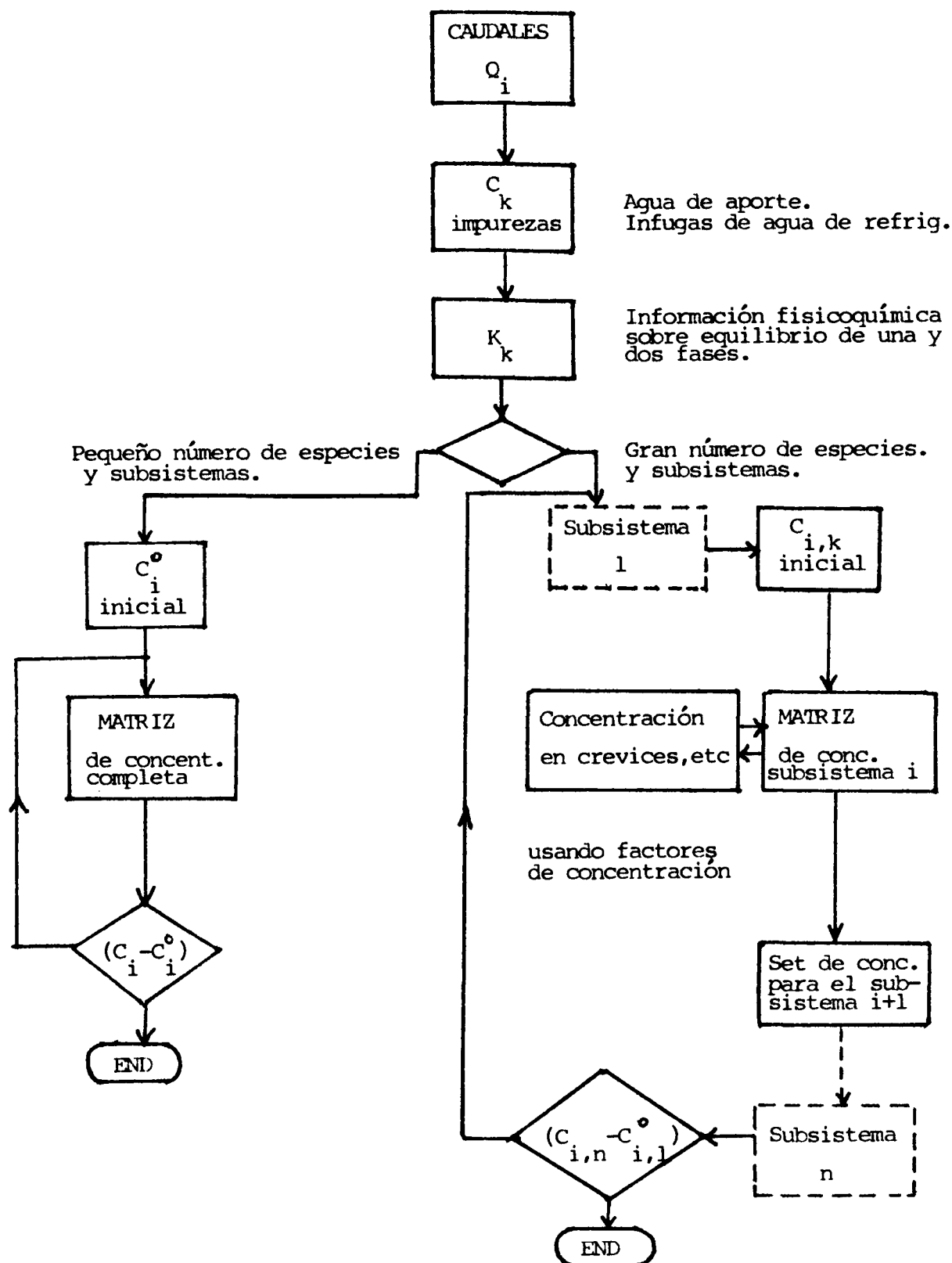
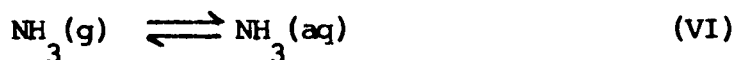
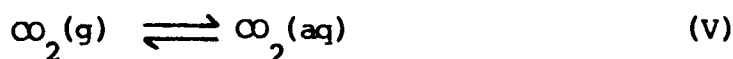
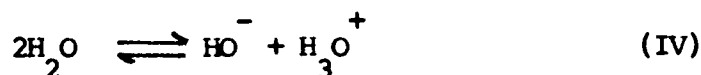
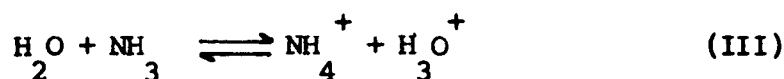
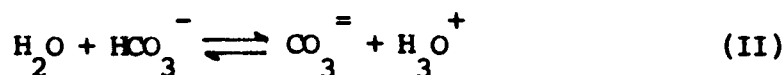
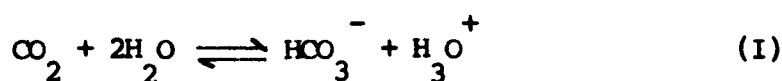


Fig.1 diagrama de flujo para el cálculo de la concentración de especies presentes en el ciclo vapor-agua.

que con una adecuada elección de las constantes de equilibrio se obtiene una concentración de CO_2 bastante diferente en el ciclo vapor-agua.

Se determinó la dependencia con la temperatura del coeficiente de distribución de CO_2 para diferentes concentraciones de NH_3 (tratamiento AVT) o para diferentes concentraciones de fosfato (tratamiento de bajo fosfato). Para ello se consideraron los equilibrios indicados en la tabla I.

AVT.



BAJO FOSFATO.

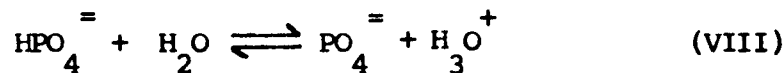
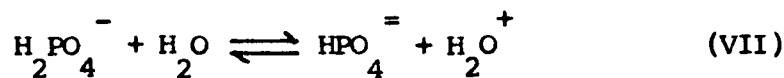


Tabla I. Equilibrios para la determinación de la concentración de CO_2 en el ciclo vapor-agua.

Con los valores de las constantes termodinámicas de estos equilibrios se calculó que bajo condiciones de operación en AVT, la concentración de CO_2 en la turbina de baja presión sería de 1,2 ppm sin venteo en

el tanque de alimentación. Este valor puede bajar a 0,04 ppm por venteo en el tanque de alimentación, bajo condiciones que solo requieren cambios menores en los componentes del sistema.

La tabla II da la concentración local de pH y la concentración de CO_2 en tres subsistemas de CNA II calculados con nuestro programa y con el mejor conjunto de constantes de equilibrio. Los valores entre paréntesis dan las desviaciones debido a la incerteza en los valores de estas constantes.

TABLA II
pH y concentración de CO_2 en el ciclo vapor-agua de CNA II

	GV (548 K)	SH (448 K)	TBP (448 K)	Condiciones
pH(T)	6,99 (0,20)	6,76 (0,05)	7,11 (0,02)	$\text{PO}_4 = 6 \text{ ppm}$
CO_2	0,31 (0,14)	0,036 (0,006)	9,22 (1,00)	$\text{NH}_3 = 1 \text{ ppm}$
pH(T)	6,80 (0,20)	5,72 (0,02)	5,64 (0,01)	$\text{PO}_4 = 6 \text{ ppm}$
CO_2	0,31 (0,14)	0,036 (0,006)	22,1 (0,1)	$\text{NH}_3 = 0 \text{ ppm}$
pH(T)	6,28 (0,33)	7,14 (0,01)		AVT
CO_2	0,61 (0,12)	0,033 (0,000)		$\text{NH}_3 = 17 \text{ ppm}$

GV: generador de vapor; SH: separador de humedad; TBP: turbina de baja presión. (CO_2) en moles kg^{-1} , tomada como $2 \cdot 10^{-5}$ en el tanque de alimentación.

Precipitación de CaSO_4 .

En el caso de formación de depósitos por precipitación de sales en superficies de intercambio de calor, la información disponible tiene un alto grado de incerteza. Un ejemplo es el caso del CaSO_4 , cuya solubilidad a alta temperatura difería según los autores hasta en un factor 10^3 a 300°C , lo cual obligó a una revisión crítica de los datos termodinámicos de disolución de esta sal en agua.

Se estudió la precipitación de CaSO_4 en generadores de vapor teniendo en cuenta la entrada de impurezas al mismo a través del agua de aporte y de infugas en los condensadores. El cálculo se realizó a 573 K. El generador de vapor se consideró como un sistema de masa constante, se consideró la partición de sustancias volátiles entre las dos fases y la concentración local en "crevices" o depósitos porosos se simuló con un factor de concentración apropiado, F . La concentración de solutos en el agua del generador de vapor, $c_i(\text{gv})$, se calculó a partir de los valores conocidos de caudales de pérdida y de purga (Q_i^T y Q_i^b respectivamente) y la concentración en el agua de refrigeración ($c_i(T)$), en la purga ($c_i(\text{gv})$) y en el agua de aporte ($c_i(m)$), por medio de:

$$c_i(\text{gv}) = (c_i(T) - c_i(m)) \cdot Q_i^T / Q_i^b + c_i(m) \quad (1)$$

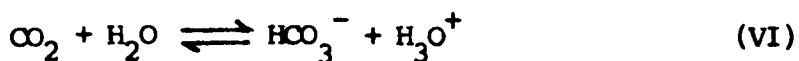
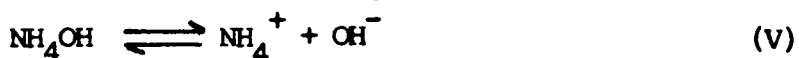
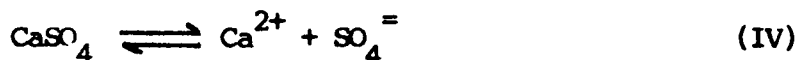
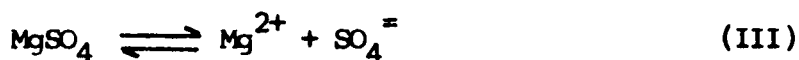
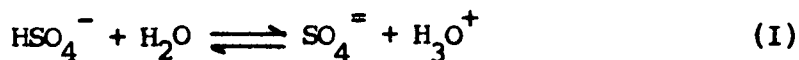
En la tabla III se muestra la composición del agua de refrigeración, los caudales, niveles de impurezas en agua de aporte y los equilibrios considerados. Para los equilibrios de solubilidad de las sales se han usado dos conjuntos de constantes de equilibrio para comparación, ambos conjuntos de datos se emplean normalmente para los hidróxidos alcalino-terreos y se incluye el valor obtenido recientemente para el producto de solubilidad del CaSO_4 .

La figura 2 es un gráfico de $\text{pH}(573\text{ K})$ en función del factor de concentración (F) para las dos aguas de refrigeración (A y B) de la tabla III. Se indican sobre la figura los valores de F para los cuales ocurre precipitación. Se observa que hay grandes diferencias en los valores críticos de F predichos, de acuerdo al conjunto de datos empleados para las

Tabla III

Equilibrios en el generador de vapor y composición química de agua de refrigeración y de aporte.

1.-Equilibrios considerados en fase líquida.



2.-Equilibrios líquido-vapor.



3.-Equilibrio de disolución.



4.-Composición del agua de refrigeración (moles/kg)

	Río Paraná(A)	Agua de Lago(B)
Sodio	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
Magnesio	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Calcio	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Cloruro	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Sulfato	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Bicarbonato	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
$Q^T(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	30	5,0
$Q^p(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	10	10

5.-Impurezas en el agua de aporte

Sodio: c g.kg⁻¹ ; Sulfato: 4c g.kg⁻¹

constantes de equilibrio. En el caso del CaSO_4 el efecto es dramático pues F se modifica en más de dos órdenes de magnitud según el valor de K utilizado.

Este ejemplo ilustra la importancia de una correcta elección de datos fisicoquímicos para este tipo de estimaciones, lo que requiere una cuidadosa evaluación de los datos disponibles en un amplio rango de temperaturas.

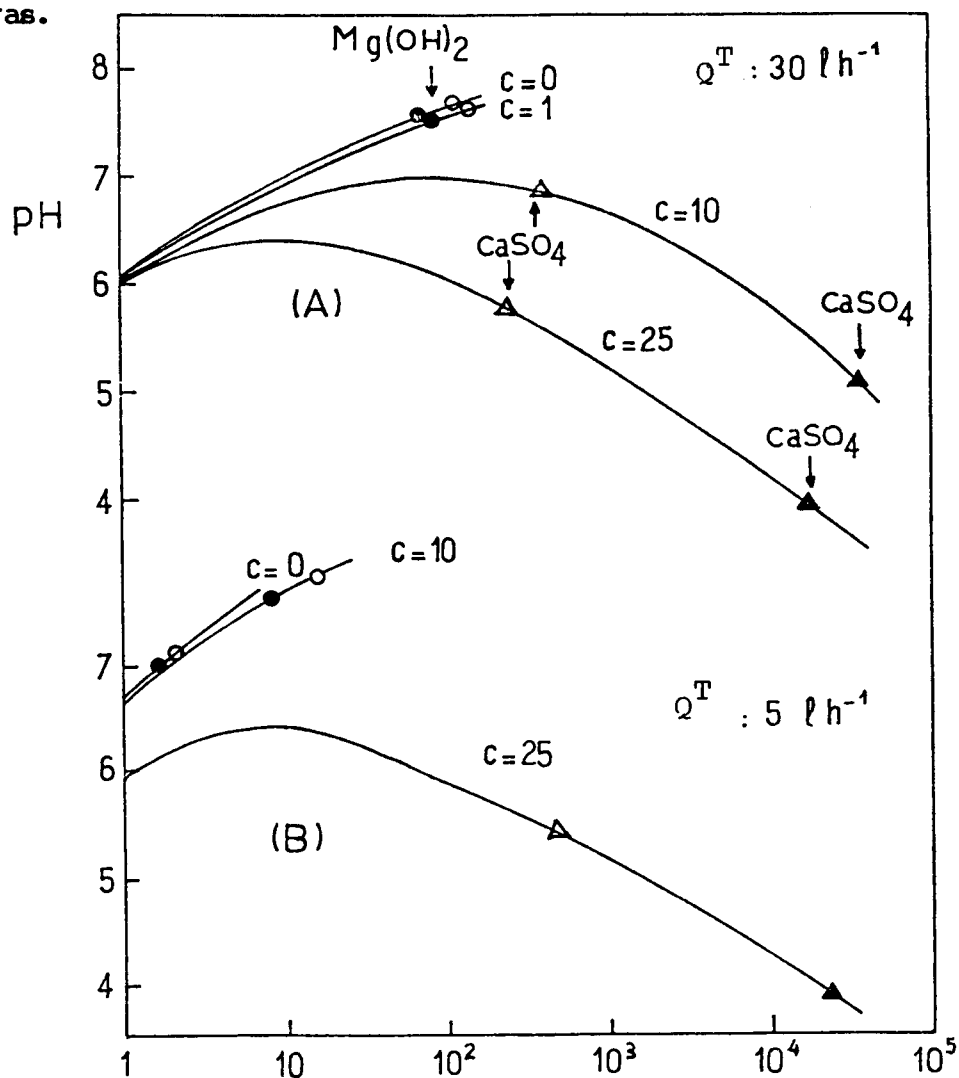


Figura 2: Precipitación de sales en el generador de vapor a 573 K

- 1.- Bawden, R.J.; Centr. Electr. Res. Lab., Lab. Note RD/L/2108-N81 (1981).
- 2.- Balakrishnan P.V.; 41st Int. Water Conference, Pittsburgh (1980).
- 3.- Straus, S.D; Power, 125, 33 (1981).
- 4.- Corti, H.R y Fernández Prini, R; Can. J. Chem. 62, 484 (1984).

43. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA DISTRIBUCION ENTRE VAPOR Y AGUA DE ADITIVOS Y CONTAMINANTES

R. Crovetto, R. Fernández Prini, G. Ferreyra, E. Posada y E. Rozenwasser.

La presencia de aditivos químicos y contaminantes disueltos en la fase vapor es de gran importancia para evaluar la integridad de los distintos componentes que conforman el ciclo vapor-agua en el circuito secundario de una central nucleo-eléctrica

Para poder determinar la cantidad de sustancias en el vapor se ha encarado el diseño, construcción y prueba de una facilidad de laboratorio. Esta facilidad consiste en una celda de presión de un volumen aproximado de 600 cm³, construida en acero inoxidable (AISI 316), que permite realizar mediciones hasta las cercanías del punto crítico del agua. Un corte de dicha celda se ve en la Figura 1.

El cierre se hace mediante un anillo de doble cono que apoya en los ángulos vivos del recipiente propiamente dicho y de la tapa de metal dando un cierre metal contra metal. La celda posee una termocupla interior (T.C.) y dos llaves (L y V) para muestrear las fases líquida y vapor respectivamente.

Todo este dispositivo, una vez armado y cerrado fue sometido a pruebas hidráulicas de presión hasta 500 kg/cm², valor que es mayor que dos veces la presión crítica del agua.

Teniendo en cuenta que para que la muestra gaseosa fuese representativa ésta no debía sufrir ninguna condensación antes de llegar al tomamuestras, fue necesario disponer un sistema de calefacción adicional de modo tal que el vapor esté sobrecalentado 30-40 °C por encima de su temperatura de equilibrio hasta que la muestra llegue al tomamuestras propiamente dicho. Esto implicó la necesidad de modificar la válvula de presión

(V en la Figura 1) para que la misma pudiese operar a temperaturas de hasta 400 °C sin riesgo de pérdidas.

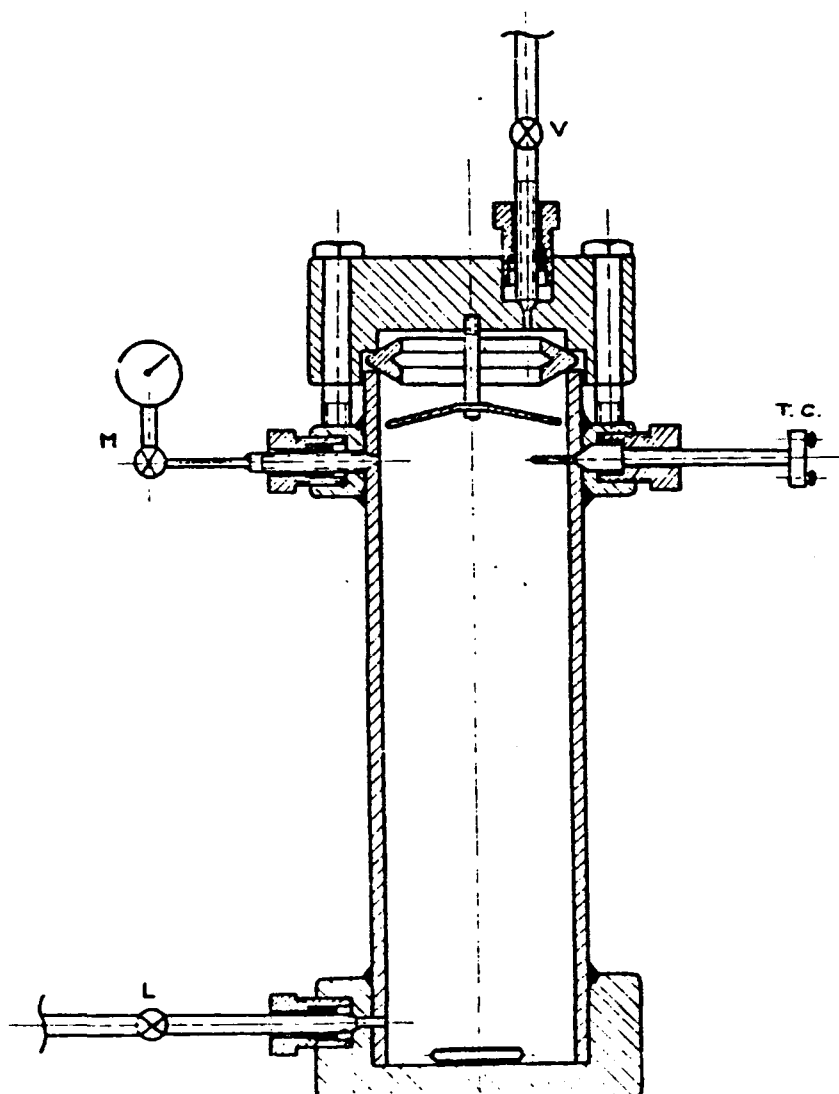


FIGURA 1

En la Figura 2 se puede apreciar cómo se alejó de la zona de calefacción el sello de Teflón que efectúa el cierre sobre el vástago de la válvula de la posición S_0 a la S_1 . En las válvulas que operan a temperatura ambiente el sello en la posición S_0 cumple la doble función de evitar pérdidas por la pared del cuerpo y por el vástago, además de permitir que el vástago rote libremente. En la válvula modificada el Teflón en la posición S_1 cumple las mismas funciones, pero además es necesario un sello metálico, que puede trabajar a alta temperatura, y que evite las pér-

didias hacia el exterior en la zona caliente A. Además se previó un sistema de refrigeración en la parte superior del vástago para evitar sobrecalentamiento del sello de Teflón en la posición S_1 .

Para asegurar un estricto control de la temperatura de calefacción y evitar así zonas de condensación o de calentamiento excesivo se colocaron termocuplas (indicadas por T en la Figura 3) en las paredes de la celda, sobre la válvula y en los tramos calefaccionados.

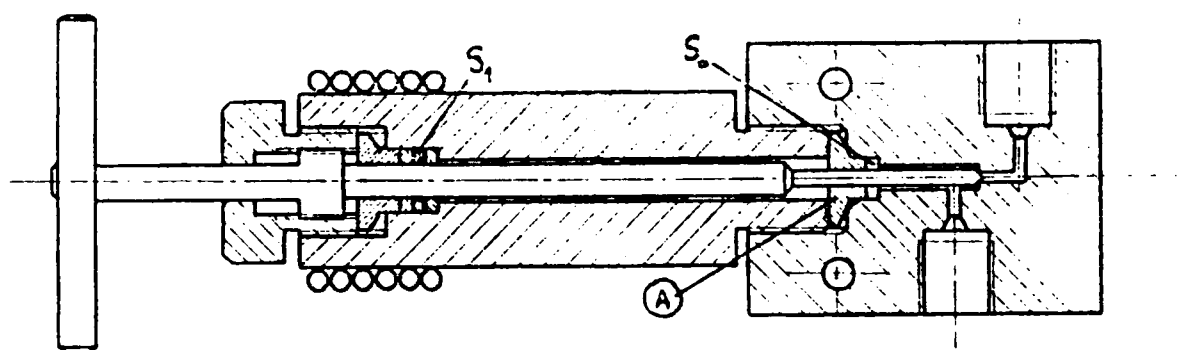


FIGURA 2

Los ensayos de operación se realizaron con soluciones acuosas de amoníaco. Tanto la fase líquida como la gaseosa se muestrearon de modo similar. En un recipiente como el (R) indicado en la Figura 3 se cargó una masa conocida de ácido previamente valorado. Se congeló el ácido a temperatura de nitrógeno líquido, se evacuó el sistema a través de la salida lateral del tomamuestras, y sobre las paredes frías se recibió aproximadamente 1 g de muestra del sistema en equilibrio, ya sea de fase líquida o fase vapor. Se retiró el tomamuestras, se lo llevó a temperatura ambiente pasándose luego la cantidad de muestra extraída. Por titulación se determinó la masa de NH_3 contenido en la muestra. Conocida la masa de muestra extraída fué inmediatamente posible conocer la concentración de cada fase.

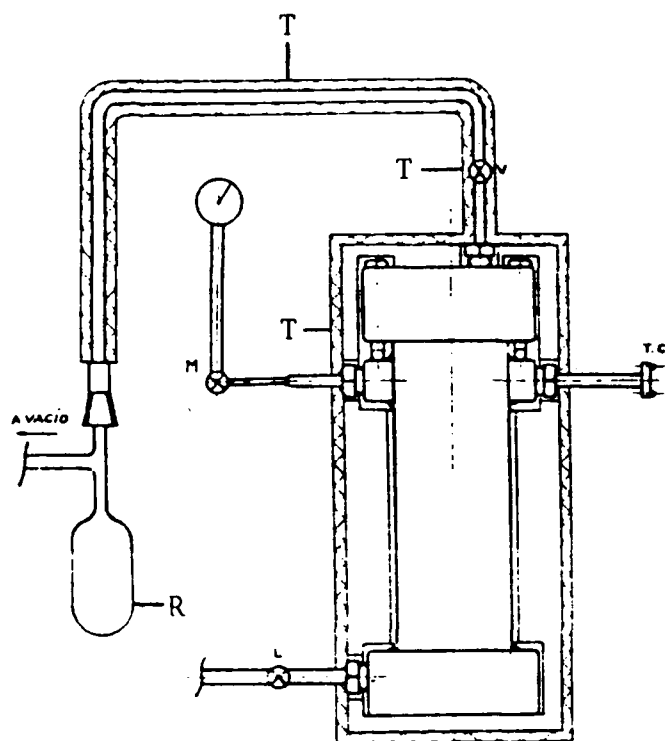


FIGURA 3

El cociente de la concentración de NH_3 en ambas fases da el coeficiente de distribución.

$$D = \frac{(\text{NH}_3)_{\text{vap}}}{(\text{NH}_3)_{\text{liq}}}$$

Los resultados obtenidos de esta forma se muestran en la Fig. 4 superpuestos con datos anteriores de bibliografía.

Como consecuencia de estos resultados se concluye que el sistema construido opera muy satisfactoriamente. Terminadas estas pruebas se

proyecta utilizar esta facilidad para determinar valores de coeficientes de distribución (D) de aditivos y contaminantes volátiles (aminas, CO_2 , amoníaco) y no volátiles (ácidos grasos, cloruros, sulfatos) normalmente presentes en sistemas de generación de vapor.

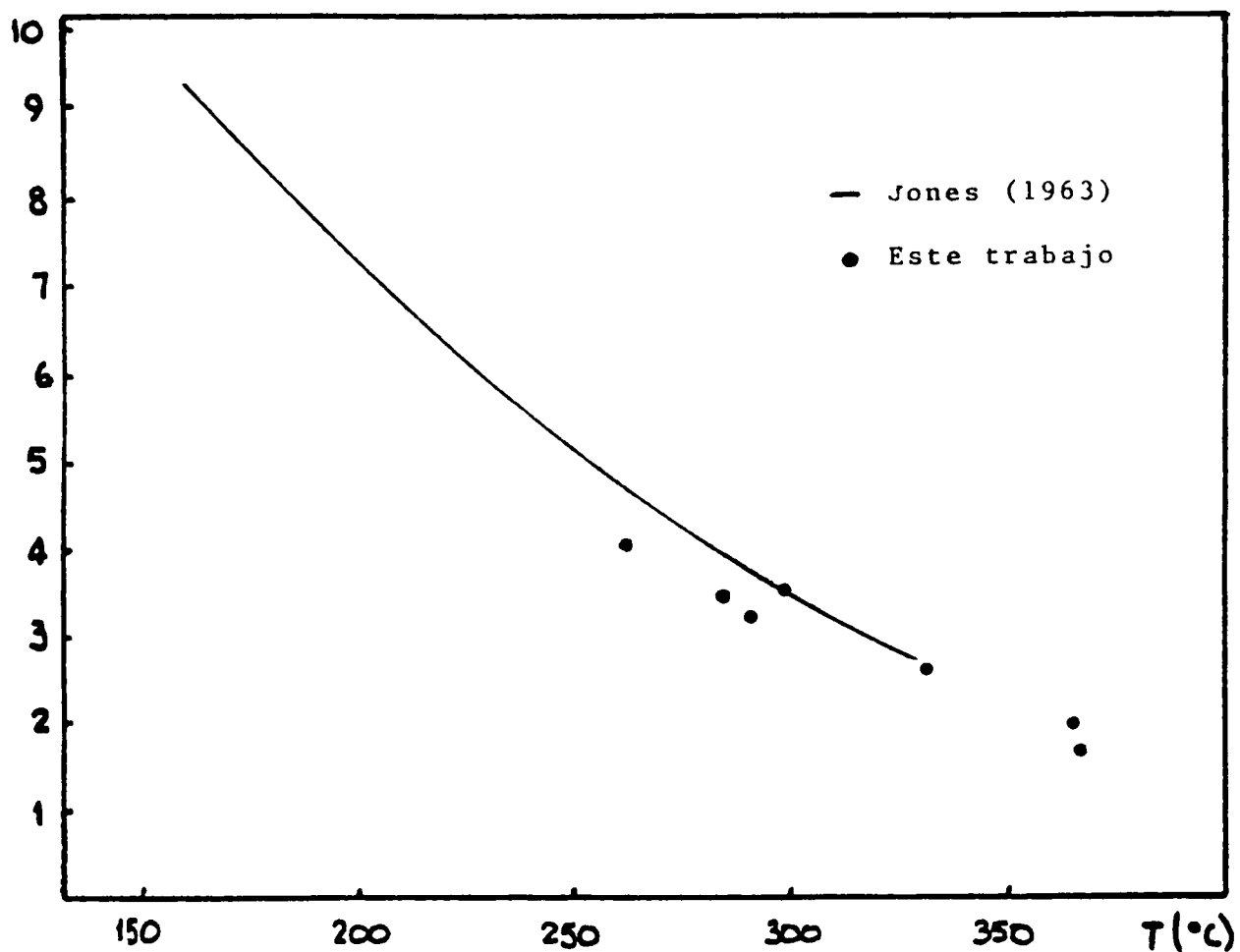


FIGURA 4

1.- Jones M.E., J. Phys. Chem., 67, 1113, (1963).

N.H. Piacquadio y G.A. Urrutia

El control químico del medio para minimizar el fenómeno de corrosión se basa fundamentalmente en la obtención de condiciones óptimas de pH y potencial redox y la eliminación de impurezas.

En el circuito secundario de la CNA I esquematizado en la Figura 1, este control se realiza mediante la inyección de una solución de NH_2 en la línea del condensado principal.

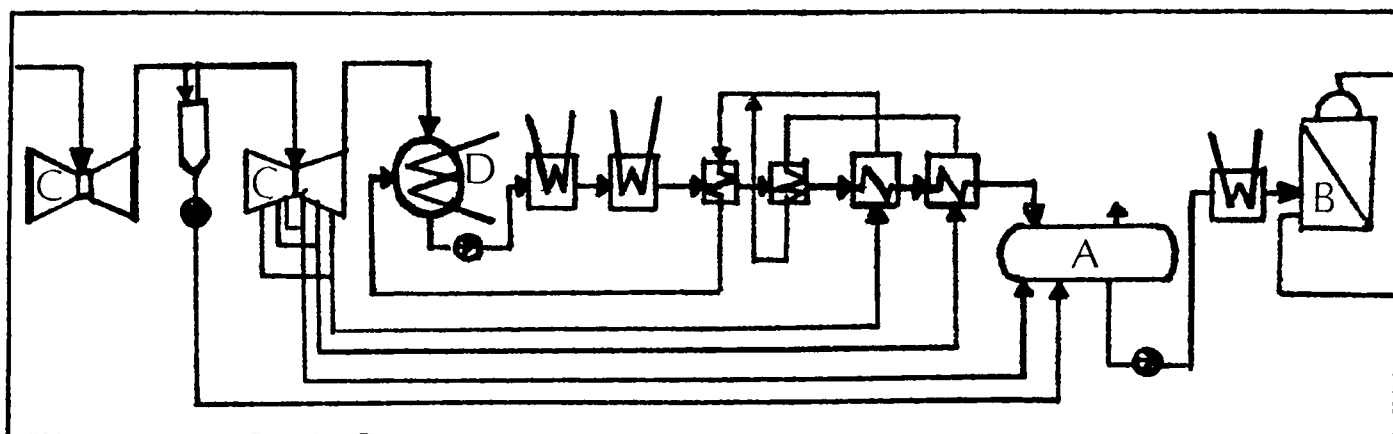
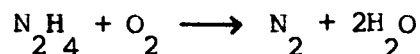


Figura 1.- Sistema secundario C.N.A. I

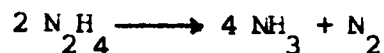
El análisis de su transporte en los distintos componentes del ciclo es:

a) Tanque de alimentación: la concentración de O_2 que entra al sistema debe reducirse a 5 kg/kg antes de alimantar los GV. La desaparición de amina, inferior a 8 g/h no corresponde estequiométricamente a la de O_2 según:



Los datos de venteo indican que éste es el mecanismo importante para satisfacer la especificación.

b) Generadores de vapor: al alcanzar una temperatura de 250 °C la N_2H_4 se descompone según:



Experimentalmente se estableció una cinética de primer orden y un tiempo de vida media de 1.2 min. La hidracina que no reacciona y el NH_3 se particionan y pasan al vapor vivo.

c) Turbinas: ambas bases se distribuyen entre la fase gaseosa y la condensada. Mediante un modelo matemático y un programa de computación se establecen las respectivas concentraciones en cada etapa, como indica la Figura 2.

d) Condensador: el modelo predice alta concentración de amoníaco y despreciable de hidracina en el último tramo del mismo, lo que configura un medio agresivo frente al latón almirantazgo que es el material base.

Las conclusiones para la CNA I son:

- La eliminación de O_2 en el agua de alimentación se realiza fundamentalmente por venteo.
- La descomposición térmica de la N_2H_4 genera el NH_3 del medio.
- En la zona vapor, el NH_3 determina la alcalinidad del agua.
- El apartamiento de la neutralidad es menor a altas temperaturas.
- La alta dilución de la N_2H_4 en la región de baja P, disminuye el control redox de la misma.
- El material del condensador es un factor limitante de la concentración de base utilizada.

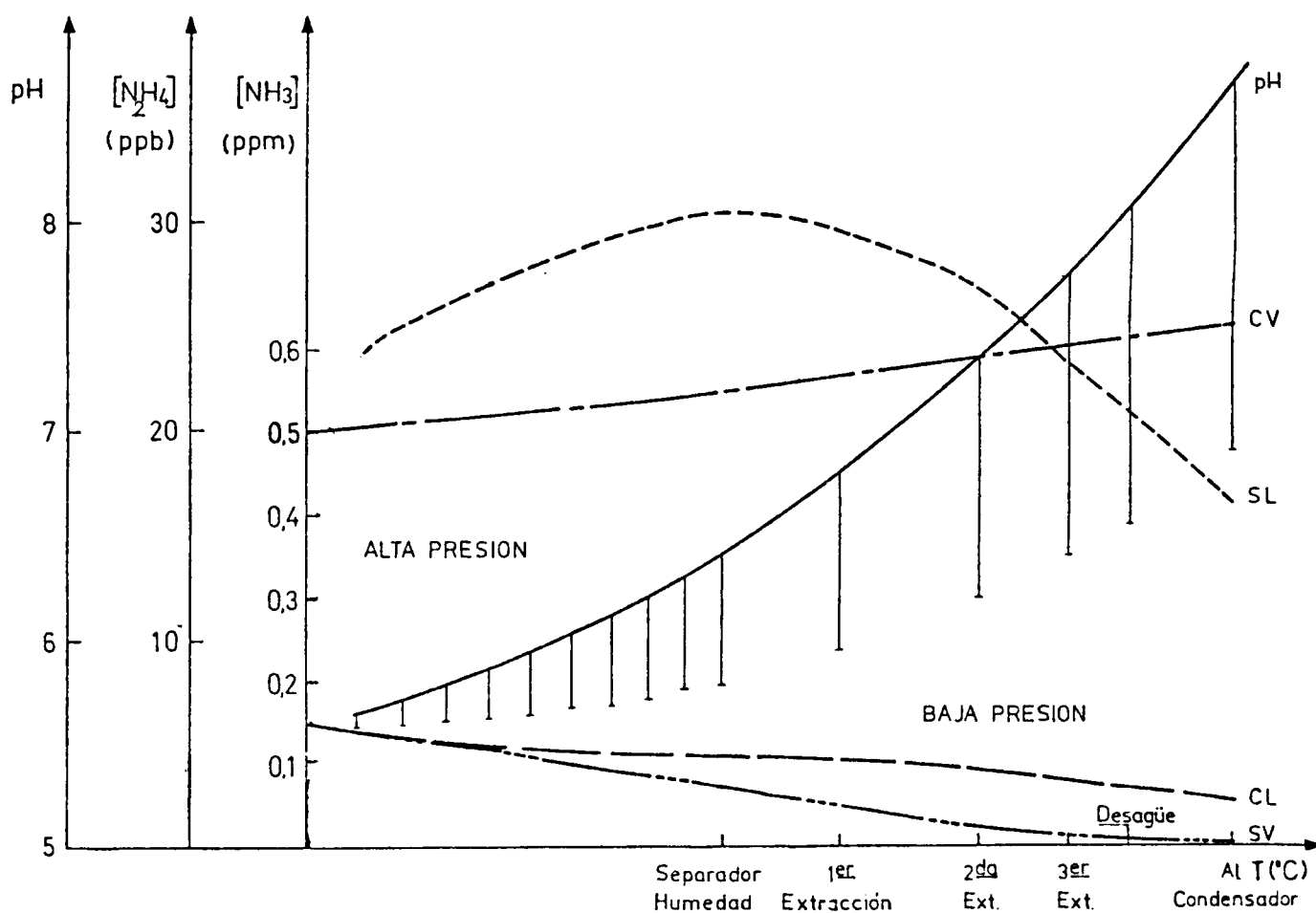


Figura 2.- Proceso de turbinado: concentraciones de amoníaco (CV y CL) e hidracina (SV y SL) en las faces vapory líquido y alcalinidad del medio líquido.

Balance de hidracina en el generador de vapor

E N T R A D A		Transporte	Porcentaje
	disuelta en		
	agua de	14.4 g/h	
	alimentación		
S A L I D A	Disuelta en	5.7 g/h	28.5 %
	Vapor vivo		
	Disuelta en	0.2 g/h	1.0 %
	purga		
	Descomposición	14.1 g/h	70.5 %
	térmica		

45. CONTROL QUIMICO Y CRITERIOS DE DISEÑO DE CIRCUITOS QUE EMPLEAN EL CICLO VAPOR-AGUA.

M.A. Blesa, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, N.H. Piacquadio, D. Scopetta y G. Urrutia.

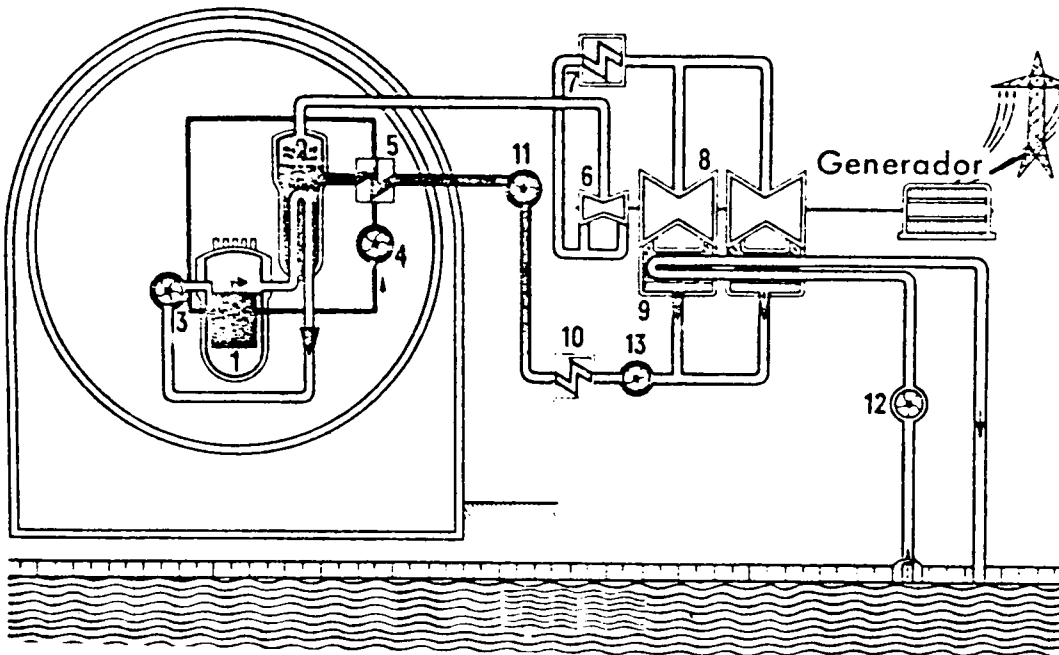
Introducción

Para el desarrollo nucleoelectrico argentino se ha elegido el concepto de reactores de agua pesada presurizada. Existen dos tipos de estos reactores, uno de los cuales está ejemplificado por la Central Nuclear Atucha I, y presenta un recipiente de presión donde se alberga el núcleo del reactor. Un esquema muy simplificado de dicha planta se muestra en la Figura 1. El otro tipo de reactor, que corresponde al de la Central Nuclear Embalse, no posee recipiente de presión; éste se reemplaza con una serie de tubos de presión que albergan a los elementos combustibles y al refrigerante (Fig.2). En ambos tipos, el vapor es generado en un circuito secundario, empleando para ello generadores de vapor que contienen del lado tubo al refrigerante (primario) y del lado carcasa al fluido que se vaporiza (secundario). En la Figura 3 se muestra un esquema del circuito secundario de la Central Nuclear Atucha I, cuyos componentes principales están incluidos en la Tabla I.

Durante la operación de las Centrales eléctricas, en el circuito que hace uso del ciclo vapor-agua se generan, transportan y depositan productos de corrosión que afectan posteriormente el normal funcionamiento de la planta. En efecto, dichos productos de corrosión conducen al deterioro del material con el consiguiente peligro de fallas en los elementos estructurales originadas en fenómenos de corrosión localizada y generalizada. Ejemplos de ellos son: erosión-corrosión, cavitación, corrosión bajo tensión, corrosión en grietas, desgaste químico e indentación. Los efectos más notables producidos por estos procesos son: fallas en condensadores, turbinas, toberas y generadores de vapor; al mismo tiempo el depósito de productos de corrosión produce un aumento de resistencia térmica en superficies intercambiadoras de calor.

FIGURA 1

CIRCUITOS DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA I



- 1.- Reactor
- 2.- Generador de vapor
- 3.- Bomba del circuito primario
- 4.- Bomba del moderador
- 5.- Intercambiador del moderador
- 6.- Turbina de alta presión
- 7.- Separador de humedad
- 8.- Turbina de baja presión
- 9.- Condensador
- 10.- Precalentador
- 11.- Bomba de agua de alimentación
- 12.- Bomba principal del refrigerante
- 13.- Bomba de extracción del condensado

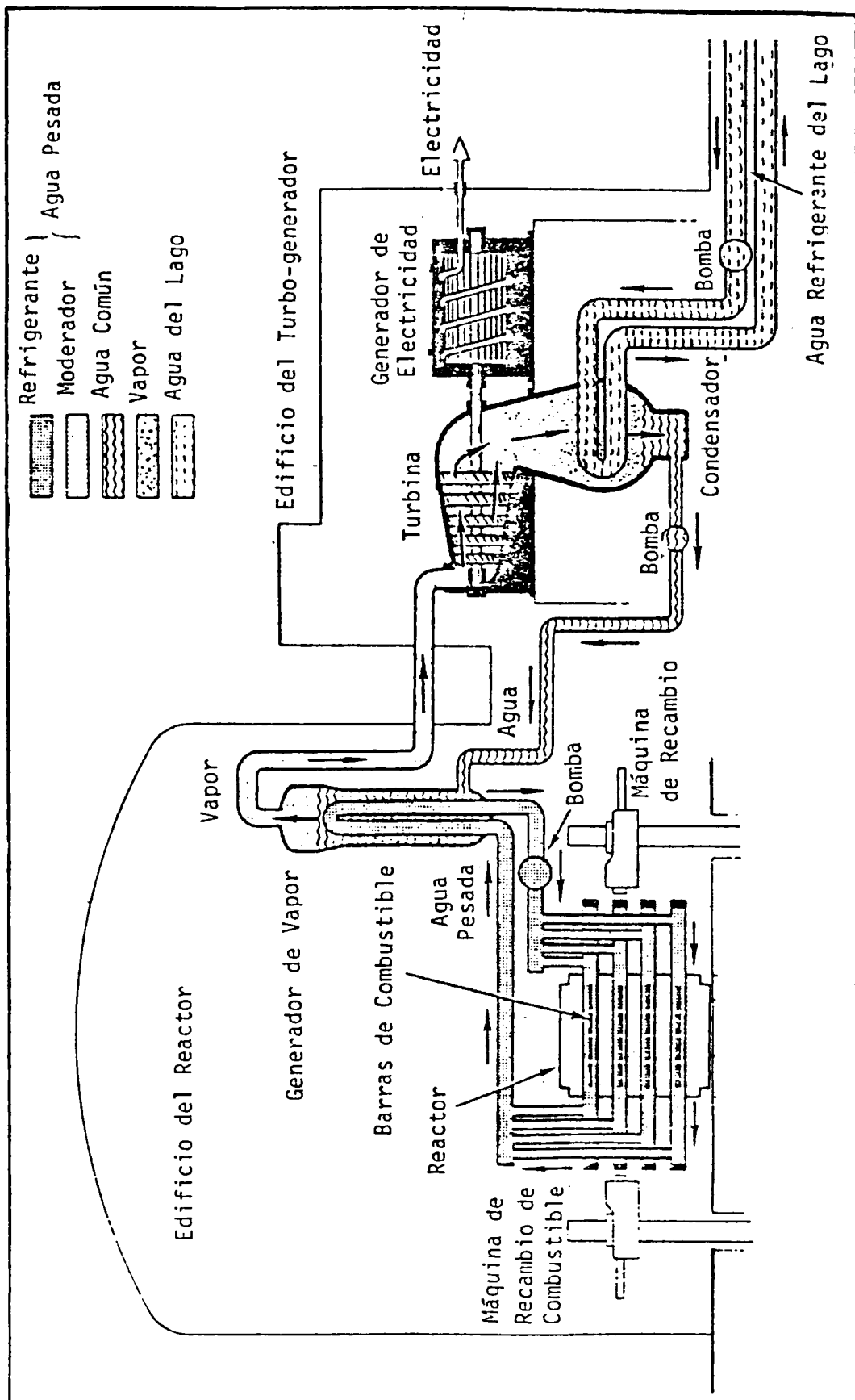
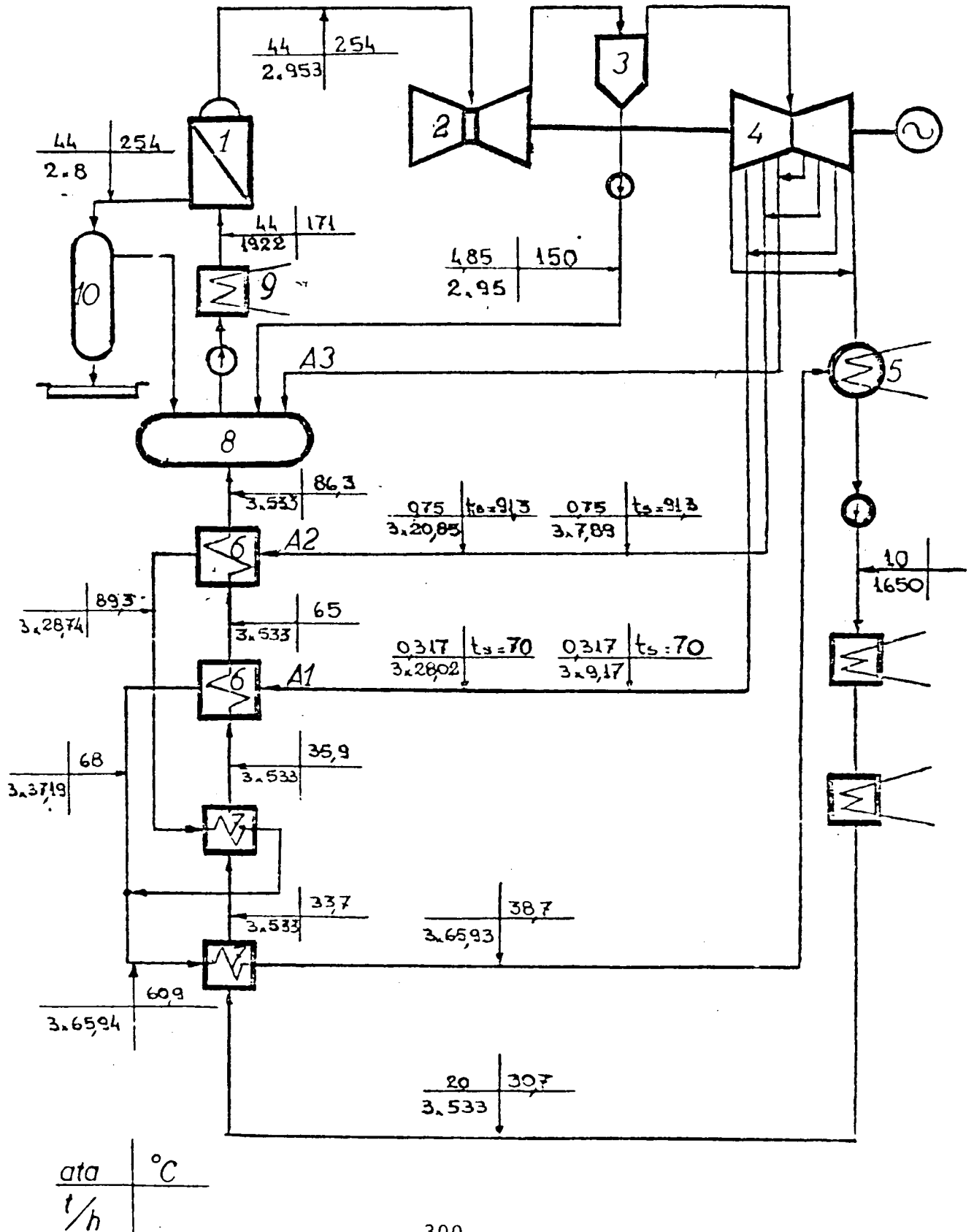


FIGURA 2
CIRCUITOS DE LA CENTRAL NUCLEAR EMBALSE

FIGURA 3
CICLO AGUA-VAPOR CNA I



Para minimizar estos fenómenos se requiere durante la operación un riguroso acondicionamiento químico del medio circulante, y en el estado tecnológico actual existe en principio más de una opción razonable para el tratamiento químico. La decisión sobre el tratamiento que empleará la planta debe tomarse ya en la etapa del diseño de la Central, porque también implica decisiones sobre los materiales empleados en el circuito y sobre las características de sus componentes y sistemas auxiliares. La elección final resultará de un compromiso entre las ventajas y desventajas de los distintos métodos de tratamiento de acuerdo al estado del conocimiento técnico en el momento de la decisión, teniendo en cuenta los costos involucrados y la optimización de la operatividad de la Central.

TABLA I

Componentes del circuito secundario de la CNA I esquematizado en la Fig.3

- 1.- Generador de Vapor
- 2.- Turbina de Alta Presión
- 3.- Separador de Humedad
- 4.- Turbinas de Baja Presión
- 5.- Condensador
- 6.- Precalentadores Secundarios
- 7.- Precalentadores Preincipales
- 8.- Tanque de Alimentación
- 9.- Intercambiador del Moderador
- 10.- Tanque de Expansión de Purgas

Tratamientos químicos de circuitos secundarios

Los tratamientos químicos del circuito secundario buscan mantener condiciones de mínima generación y transporte de productos de corrosión. Esto implica en general condiciones alcalinas en el fluido que transporta calor, ya que la velocidad de corrosión generalizada de los

aceros es mínima en condiciones de alto pH, como se muestra en la Figura 4

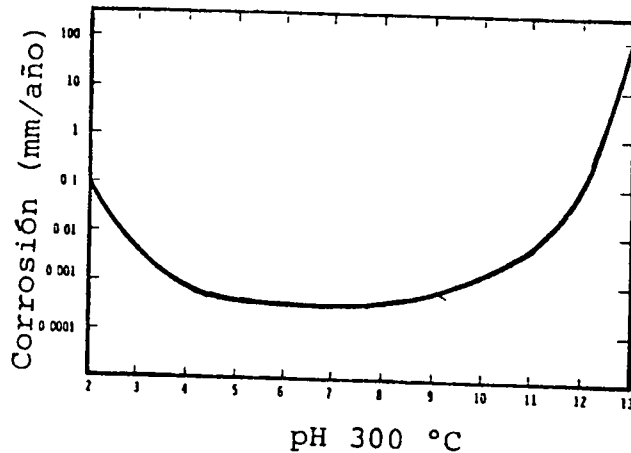


Figura 4.- Efecto del pH en la corrosión de acero al carbono

El agente alcalinizante empleado puede ser una mezcla de fosfatos, agregada al agua y que no es transportado a la fase vapor, o una mezcla de aminas volátiles, que alcalinizan no sólo la fase líquida sino también todo el circuito dado que por su volatilidad son transportadas también por el vapor.

En caso de usarse fosfatos, el inconveniente más serio lo constituye el fenómeno de desgaste químico (chemical wastage) sobre la superficie de los tubos del generador de vapor (GV). En el caso de aminas volátiles, los inconvenientes más serios son su agresividad a las aleaciones de cobre, y su incapacidad para proteger el sistema frente al ingreso de impurezas del agua de refrigeración a través de fallas en el condensador. La Tabla II muestra las características principales de los tratamientos químicos bien establecidos al presente y la Tabla III resume sus ventajas y desventajas.

Es importante destacar que a medida que se progresa en este campo surgen nuevos problemas no detectados previamente, lo que implica siempre un cierto riesgo en el cambio de procedimientos ya establecidos. El cambio de tratamiento en plantas que ya están en operación es aún más riesgoso, como quedó demostrado por los grandes costos de reparación de GV que pasaron de fosfato a todo volátil en EE.UU durante la década de 1970.

TABLA II
DISTINTOS TRATAMIENTOS QUIMICOS DEL CIRCUITO SECUNDARIO

Todo Volátil (AVT)	Bajo Fosfato
pH > 9,5	pH 8,9 -9,5
Alcali Libre: Cero	C _f (ppm) 2-6
K < 1 μ S cm ⁻¹	R < 2,60
Cl (ppm) < 0,1	κ = 50 S cm ⁻¹
Si (ppm) < 1	Si (ppm) < 4
	Cl (ppm) < 1

Tratamiento Dual

Operación normal (continuo)	Pérdidas en Secundario (alterna)
Todo volátil (AVT)	Bajo Fosfato
pH 8,5-10,6	pH 8,5-10,6
Alcali Libre: Cero	Alcali Libre: Cero
O ₂ (ppm) < 0,005	O ₂ (ppm) < 0,005
STD (ppm) < 50	STD (ppm) < 125
Si (ppm) < 5	C _f (ppm) 2-10
	R = 2,20-2,60
	Cl ⁻ y F ⁻ (ppm) < 75

C_f = Concentración de Fosfato

κ = Conductividad Específica

R = (Concentración Sodio)/(Concentración Fosfato)

STD= Sólidos Totales Disueltos

TABLA III

Ventajas y desventajas de los tratamientos químicos en circuitos secundarios

	Bajo fosfato	Todo volátil
Protección zona vapor-condensado	-	+
Protección entradas eventuales agua sin tratar	+	-
Compatibilidad con aleaciones de cobre	+	-
Minimización de la formación de barros en GV	-	+
Comportamiento frente a desgaste químico (chemical wastage)	-	?
Neutralización de la agresividad en líquido retenido en grietas	+	-
Ensuciamiento tubos GV	?	?

Como se destaca en la Tabla II, otro aspecto esencial del control químico es evitar la presencia de niveles importantes de oxígeno en el circuito, para evitar daños a la capa pasivante que protege de la corrosión a los metales en contacto con agua , lo que puede conducir a velocidades de corrosión muy incrementadas. Debe advertirse que el uso de la hidracina como secuestrante de oxígeno en el tratamiento de fosfato, implica la presencia de amoníaco en el condensador formado por descomposición térmica de la hidracina, con los riesgos ya anteriormente señalados para los tubos de aleaciones de cobre.

Ejemplos de diseño conceptual

A continuación se esquematiza el concepto con que fué diseñado el sistema secundario de la CNA I utilizando el tratamiento de bajo fosfato en el mismo.

Control químico del circuito agua-vapor en CNA I

1.- Objetivos

- Minimizar la velocidad de corrosión e incorporación de los productos de corrosión al medio.
- Evitar la corrosión localizada.
- Evitar la formación de medios agresivos que favorezcan la corrosión en componentes que intercambian calor.
- Depósito mínimo de productos de corrosión, especialmente en el GV.

2.- Criterios de diseño

Materiales: Generador de Vapor: Incoloy 800

Condensador: Aleaciones de cobre

Otros componentes: Aceros inoxidables y Aceros al carbón

Control químico: En base al método congruente de bajo fosfato.

Transferencia de calor: Sobredimensionado del área de intercambio de calor del GV. para suplir pérdidas por tubos obturados.

3.- Acciones durante la operación

- Dosificación, de fosfato para mantener la alcalinidad del medio y minimizar la corrosión y la incorporación de productos de corrosión al medio
- Purga continua de los GV (1%) para limitar la concentración de cloruros, sílice e impurezas solubles.
- Dosificación de hidracina para eliminar vestigios de oxígeno, mantener condiciones reductoras (ver ecuación 2) y mantener una capa protectora

de magnetita sobre los aceros.



- Desgasificación continua del tanque de alimentaci3n para eliminar ox3geno.
- Mantenimiento del vac3o en el condensador para limitar el amon3aco en este componente.

4.- Inconvenientes

- Tasa de fallas en condensador de bronce no demasiado baja por la agresividad de las mezclas amon3aco/ox3geno.
- Acumulaci3n de barro (sludge) y desgaste qu3mico (chemical wastage) en los generadores de vapor. Dificultad en la limpieza de los barro por la presencia de cobre. El ensuciamiento es un problema potencial sobre el que no se conoce mucho.

A continuaci3n veremos algunos de los aspectos salientes del esquema de CNA I.

Los materiales constitutivos se detallan en la Tabla IV.

Es particularmente importante notar la presencia de una aleaci3n de cobre como material del condensador, lo que hace que este componente presente una tasa de fallas relativamente elevada. La Tabla V muestra la experiencia existente en plantas el3ctricas en el uso de diversas aleaciones cl3sicamente usadas en condensadores.

TABLA IV

Componentes y materiales del circuito agua-vapor de la CNA I

Componente	Material	Composición
Cañerías	St 35	C<0.18%; P=S=0.048%
Generadores de vapor	Incoloy 800 22NiMoCr37	C<0.1%; Si<0.1%; Mn≥1.5%; Cr19-23%; Ni30-35%; Cu≤0.75% Al≤0.15-0.6%; Ti0.15-0.6%; P=S≤0.15% C≤0.27%; Si0.15-0.35%; Mn0.5-0.8%; Cr0.25-0.45%; Mo0.55-0.70%
Separador de humedad	St 35 (1)	C<0.18%; P=S=0.048% Cr15%; Mo17%; W4%; Fe5%; Ni55%
Precalentadores Principales y secundarios	St 35 (M) 17 Mn4 III (M)	C<0.18%; P=S=0.048% C0.14-0.20%; Si0.20-0.40%; Mn0.90-1.20%; Cr≤0.30%; P=S=0.05% C≤0.20%; Si0.35%; Mn0.50%; P=S0.045%
Tanque de Alimentación	St 35 (M) x20 Cr 13	C<0.18%; P=S=0.048% C0.17-0.22%; Si1%; Mn1%; Cr12-14%
Intercambiador del moderador	Incoloy 800 22NiMoCr37	C<0.1%; Si<0.1%; Mn≤1.5%; Cr19-23%; Ni30-35%; Cu≤0.75% Al<0.15-0.6%; Ti0.15-0.6%; P=S≤0.15% C≤0.27%; Si0.15-0.35%; Mn0.5-0.8%; Cr0.25-0.45%; Mo0.55-0.70%
Condensador	Bronce Almirantazgo	Cu71%; Zn28%; Sn7%
Alabes de turbinas	x20 Cr 13	C0.17-0.22%; Si1%; Mn1%; Cr12-14%

(M) Mayoritario

(1) Material aportado a zonas erosionadas

TABLA V

Frecuencia de fallas de tubos de condensadores

Aleación	FF ⁽¹⁾
Cruponiquel 70/30	0,053
Cruponiquel 90/10	0,4-0,5
Latón aluminio	0,17-0,45
Latón almirantazgo	0,83

(1) FF: Frecuencia de fallas

$$FF = \frac{\% \text{ tubos fallados}}{\text{Horas de operación} \times 10^4}$$

La frecuencia de fallas indicadas son en general más altas de lo deseable en platas nucleoelectricas. Además la presencia de cobre en el circuito da lugar a la formación de productos de corrosión que contienen cobre y que por sus características electroquímicas de adherencia y de inercia química, constituyen un serio problema cuando se depositan sobre los tubos de generador de vapor. Por comparación, en la Tabla VI mostramos tasas de falla en tubos de generadores de vapor, contruídos en aleaciones de alto contenido de níquel sometidos a condiciones mucho más rigurosas de temperatura y presión.

TABLA VI

Comportamiento de materiales de los tubos de generadores de vapor
(datos 1981)

material de los tubos	N ^o de Reactores	N ^o de Tubos	cantidad de Tubos Fallados	F.F	Mecanismo(1) de la Falla
Al tipo 304	11	72,549	978	0,0217	SCC,W
Inconel-600	55	724,336	15,592	0,0110	SCC,W
Monel-400	8	167,700	335	0,0247	D, Fr, F SCC, Fr
Incoloy-800	6	44,308	0	0	---

(1) SCC: Corrosión bajo tensión (stress corrosion cracking)

W: Desgaste químico (wastage)

D: Identación (denting)

Fr: Desgaste por razones mecánicas (fretting)

F: Fatiga

Aun cuando la concentración de fosfatos empleada para acondicionar químicamente el circuito secundario de la CNA I es baja, no se puede evitar totalmente el desgaste químico de los tubos GV y el depósito de barro. Al mismo tiempo, resulta conveniente disminuir la

tasa de fallas en el condensador. En base a estos problemas y al avance en el "estado del arte" de los tratamientos químicos para el ciclo vapor-agua, fueron introducidas modificaciones que afectaron el diseño del circuito secundario de la CNA II.

Como consecuencias de la gran cantidad de variables involucradas, las decisiones sobre el diseño del circuito secundario para la Central Nuclear Atucha II no eran obvias. Para definir los criterios de diseño del circuito agua-vapor en la CNA II se tuvieron en cuenta estos inconvenientes, partiéndose de los siguientes objetivos:

Control químico del circuito vapor-agua en CNA II

1.- Objetivos

- Mínima velocidad de corrosión e incorporación de productos de corrosión al medio.
- Evitar la corrosión localizada.
- Evitar la formación de medios que favorezcan la corrosión.
- Depósito mínimo de productos de corrosión, especialmente en el GV.
- Reducir la tasa de fallas en condensador.
- Disminuir ensuciamiento y desgaste químico en GV.
- Minimizar entradas de agua del río.

2.- Criterios de diseño

Materiales: Generador de Vapor: Incoloy 800

Condensador: Acero inoxidable soldado (high integrity)-

Otros componentes: Aceros inoxidables y aceros al carbón.

Control químico: En base a aminas volátiles.

Filtración del condensado del separador de gotas *

Filtración* y eventualmente, pulido del condensado principal

Recuperación del agua de purga de GV *

Transferencia de calor: Reducción del sobredimensionamiento de los tubos de GV (2%)

3.- Acciones durante la operación

- Dosificación de hidracina para controlar los niveles de oxígeno y generar amoníaco por descomposición. Se alcanza un pH óptimo más alto que en CNA I. Esta opción prácticamente obliga al cambio de materiales en el condensador.
- Purga continua de los GV (0,5%) posibilidad de reciclado de la misma (previa purificación) .
- Mantenimiento del vacío en el condensador: limita amoníaco, aunque se mantienen niveles más altos que en CNA I (la corrosión generalizada disminuye).
- Control de entrada de agua de río.

4.- Inconvenientes

- La planta no puede operar si se detecta entrada de agua de río (nivel de detección: $0,2 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$).

4.- Evaluación de opciones

Debe destacarse que las opciones indicadas por (*) en el esquema anterior, implican inversiones grandes, ya que, por ejemplo, la eventual instalación₇ de una planta de pulido del condensado implica una suma del orden de 10 dólares estadounidenses. Una instalación típica de pulido se muestra esquemáticamente en la Figura 5.

A fin de evaluar las opciones marcadas con un asterisco, se decidió encarar un extenso programa de mediciones en la CNA I, que permitieran cuantificar la utilidad de las instalaciones en discusión. Es importante destacar aquí lo imprescindible que resultó aportar argumentos

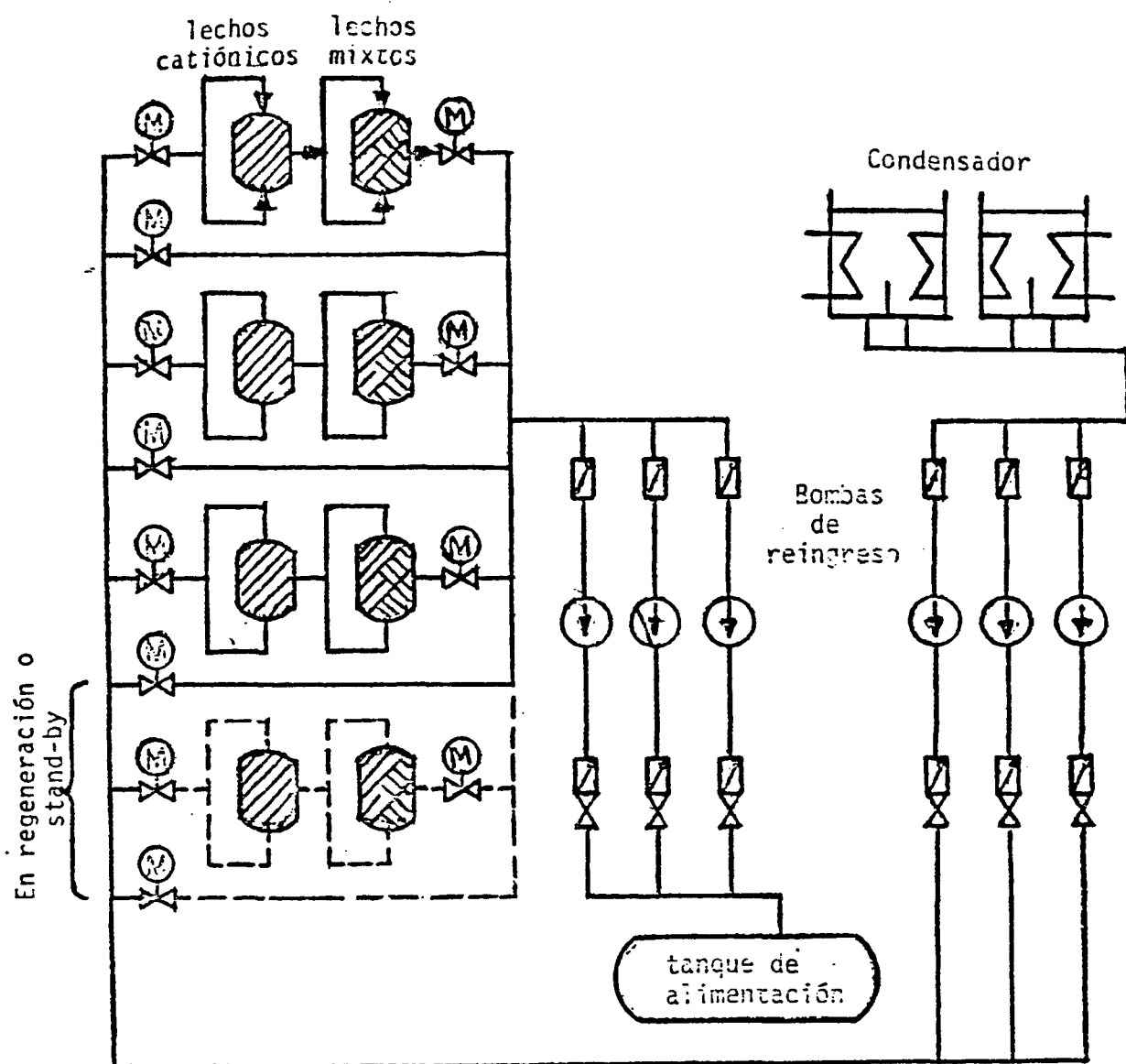


FIGURA 5

Unidad de pulido iónico de condensado con doble circulación.
 Datos técnicos: PWR de 1300 Mwe, unidad con cuatro módulos de 33,3% de purificación, velocidad de circulación 440 kg/s (16atm)
 Duración lecho catiónico 307 h, duración lecho mixto 3030 h; re-
 generación externa con H_2SO_4 -NaOH.

sólidos y convincentes a la discusión con el proveedor, ya que los puntos de vista del fabricante y del usuario resultan muchas veces claramente divergentes. En general, el proveedor soslaya el análisis costo-beneficio, así es como frecuentemente propugna la instalación de toda facilidad que eventualmente pudiera resultar de utilidad, sin tener en cuenta la relación entre su costo y el beneficio que reportará.

Con el objeto de evaluar el impacto sobre el transporte de sólidos y la generación de depósitos de diversos sistemas de purificación adicionados al circuito secundario de la CNA II y se realizaron abundantes mediciones en la CNA I. Esta evaluación requirió una serie de determinaciones que incluyeron: mediciones de niveles de sólidos en suspensión (valores típicos: microgramos por kilo de agua) de impurezas disueltas, de hidracina y amoníaco. Se caracterizaron además sólidos en suspensión para determinar composición química, estructura, tamaño y morfología usando la infraestructura de investigación de CNEA (p.ej. difractómetros de rayos X, microscopía electrónica, técnicas instrumentales de análisis, etc.).

Estas mediciones se realizaron con muestras obtenidas en diversos puntos del circuito de transporte de calor de la CNA I, los que se señalan en la Figura 6. Algunos tomamuestras ya existían en la planta y otros debieron instalarse especialmente para este estudio.

Como ya se indicara, el objeto de estas mediciones era conocer de la mejor manera posible cuales eran los componentes donde se originaba el mayor aporte de productos de corrosión en circulación, y cómo se distribuían éstos durante la operación de la planta en estado estacionario. Uno de los resultados más importantes de este estudio lo constituye el establecimiento de la distribución de aportes de hierro y cobre en el circuito; esto se muestra en la Figura 6.

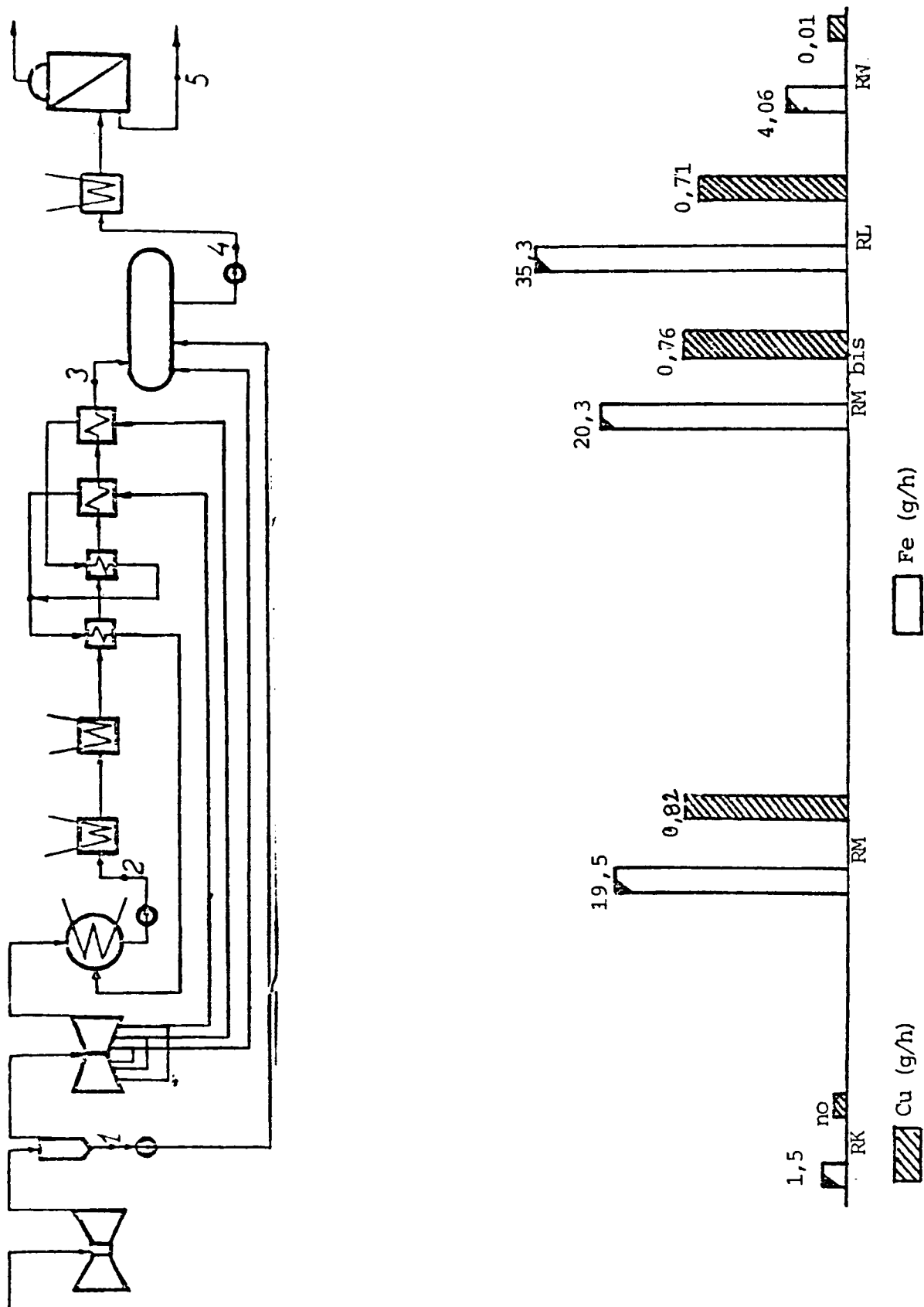
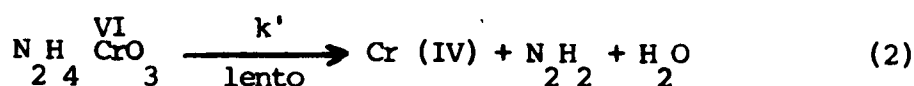
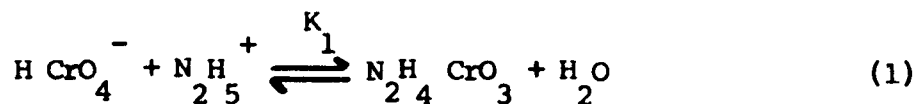


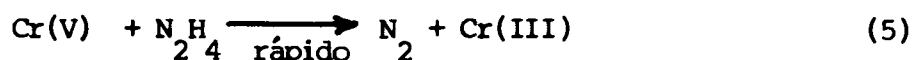
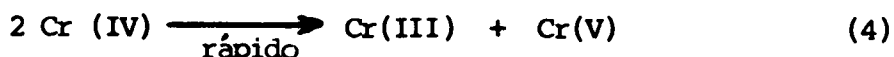
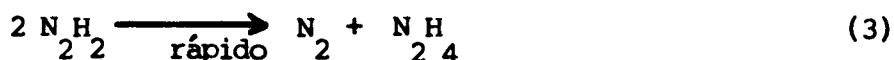
Figura 6. Transporte de Fe y Cu retenible en filtros de 0,45 μm

E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, R. Larotonda y A.J.G. Maroto.

El mecanismo de la oxidación de hidracina en soluciones homogéneas ha sido objeto de numerosos estudios, los cuales han sido resumidos por Bottomley¹. Estos estudios se han concentrado en determinar la naturaleza de las especies intermedias formadas durante la transformación que va de N_2H_4 a N_2 y/o NH_3 y de la forma oxidada a la reducida del oxidante. En el caso particular de Cr (VI) se acepta en la actualidad que las primeras etapas de la reacción son las siguientes:



seguidas por las reacciones rápidas de Cr(IV) y N_2H_2 dando Cr(III) y N_2 .



En el presente trabajo se estudió la oxidación de hidracina en una suspensión acuosa de cromato de bario y se discuten los factores que hacen que la velocidad de la reacción heterogénea difiera apreciablemente de la que corresponde a la reacción homogénea. Un estudio preliminar de este sistema había sido presentado con anterioridad^{3,4}. La parte experimental puede consultarse en la ref. 4.

Resultados y discusión

En principio se puede pensar que la oxidación heterogénea de la

hidracina por cromato de bario es en realidad una reacción homogénea, debido a la presencia de CrO_4^{2-} y HCrO_4^- en solución. Hemos calculado las concentraciones de dichas especies a partir de datos de solubilidad y datos protolíticos, encontrando que en nuestras condiciones experimentales valen 7×10^{-7} y 1.08×10^{-5} mol dm⁻³ respectivamente. Con estos valores y los datos de Haight para la constante de velocidad homogénea, se calculó que la velocidad de oxidación homogénea bajo condiciones experimentales típicas de la reacción heterogénea, es 2.9×10^{-11} M s⁻¹, mientras que la velocidad inicial experimental es 2.35×10^{-5} M s⁻¹. Este factor de aceleración (apr. 10^6) indica que está ocurriendo una reacción heterogénea.

En la Figura 1 se muestra la dependencia de la velocidad inicial con la masa total de BaCrO_4 . Se observa un aumento lineal de la velocidad inicial con el área superficial, lo cual indica que la fracción hidracina adsorbida/hidracina total es baja.

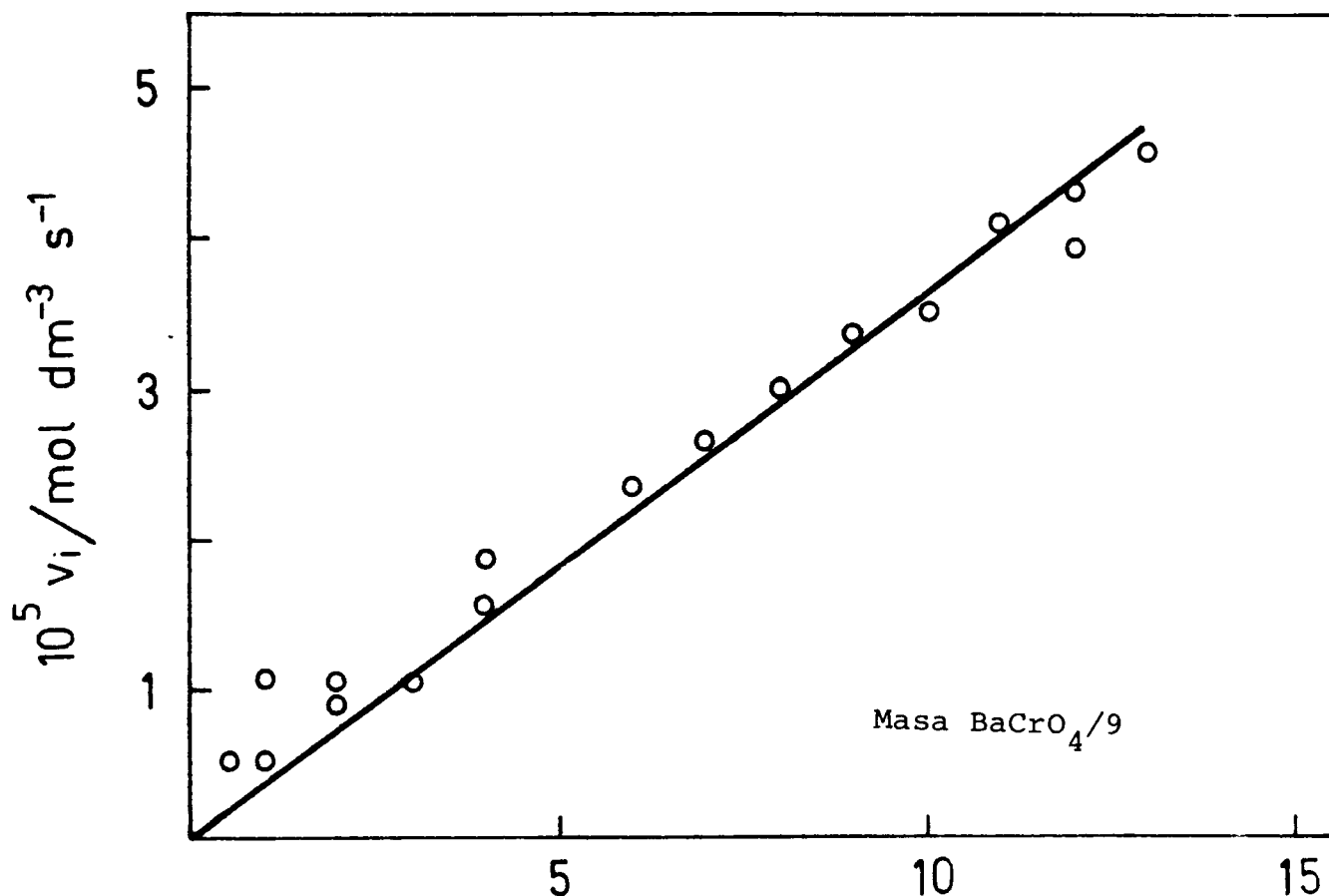
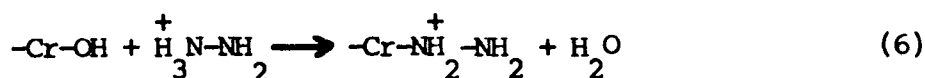


Figura 1.- Velocidad de reacción inicial en función de la masa de BaCrO_4 .
pH = 4.7; temperatura = 30 °C, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 8.7 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³.

La adsorción de hidracina sobre BaCrO_4 dependerá de la especie de $\text{N H}_{2,4}$ presente, de la carga sobre la superficie del sólido y de la afinidad química entre el sustrato y el sólido. A $\text{pH} = 4.7$, la única especie de la hidracina presente es $\text{N H}_{2,5}^+$.

La carga sobre la superficie del BaCrO_4 , obtenida a partir de medidas de movilidad electroforética, es baja y tiende a cero al aumentar la fuerza iónica. En consecuencia, la interacción electrostática es pequeña y la adsorción de la hidracina sobre BaCrO_4 es de naturaleza predominantemente química. Es bien sabido que la energía de Gibbs para la quimisorción de moléculas o iones sobre sólidos está relacionada con la correspondiente energía de Gibbs en solución homogénea^{5,6}. Se puede inferir entonces que la adsorción de $\text{N H}_{2,4}$ implica también la formación de un complejo (superficial):



Este proceso es un preequilibrio rápido; la concentración de $-\text{Cr}-\text{N H}_{2,2}^+-\text{NH}_2$ está dada por una expresión de tipo Langmuir, y ello conduce a la siguiente expresión, que ajusta bien los valores experimentales de velocidad, ver Fig. 2:

$$v_i = kK_L \left[\text{N H}_{2,4} \right]_{\text{aq}} / (K_L \left[\text{N H}_{2,4} \right]_{\text{aq}} + 1) \quad (7)$$

De la pendiente y de la ordenada en el origen de la Figura 2 se obtiene $k = 5,7 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ y $K_L = 1,14 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}$.

El factor de aceleración con respecto a la reacción homogénea puede atribuirse a un aumento en la concentración del aducto y/o a un aumento de la reactividad de este aducto. Puede calcularse una concentración del complejo de adsorción de $\text{aprox. } 2,7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (límite máximo) empleando la ecuación:

$$\left[\text{Cr}-\text{NH}_2^+-\text{NH}_2 \right] = \frac{K_L (1-\theta) N_s}{A} m V^{-1} N_A^{-1} \left[\text{N H}_{2,4} \right] \quad (8)$$

(θ : fracción de sitios ocupados; N_s : número de sitios reactivos; A: área específica; m: masa de BaCrO_4 ; V: volumen de la suspensión; N_A : número de Avogadro).

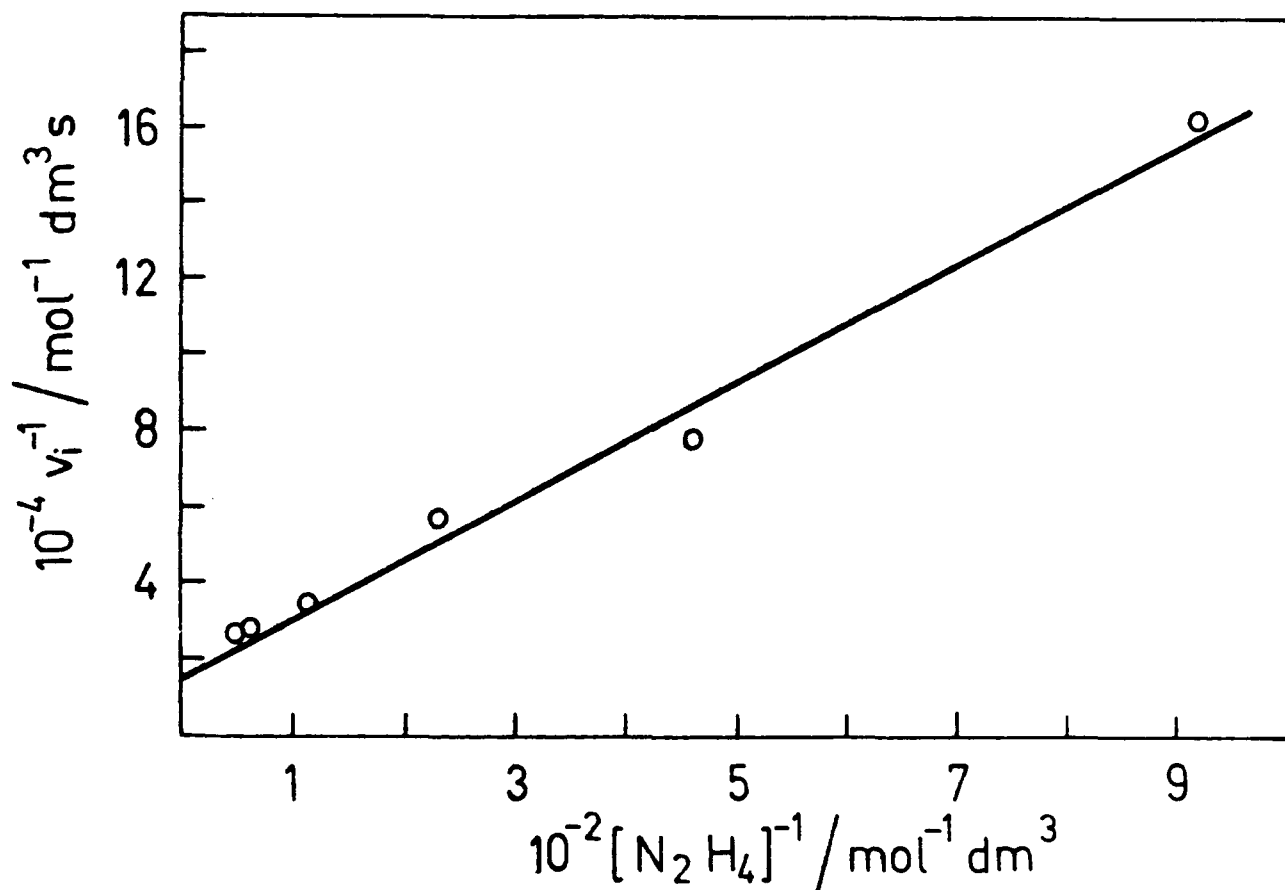
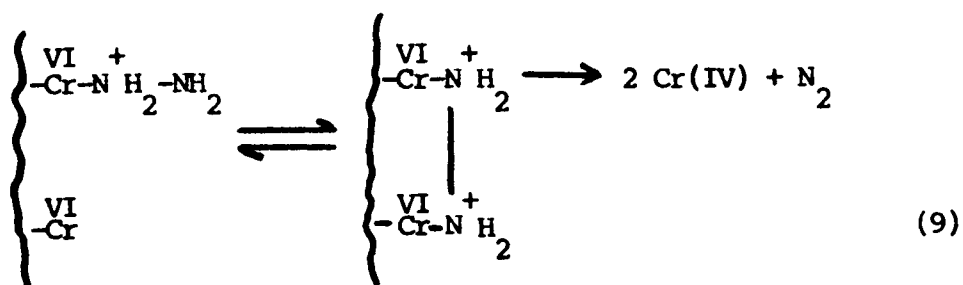


FIGURA 2.- Representación gráfica inversa correspondiente a la ecuación 7.
pH = 4,7, temperatura = 30 °C, masa de BaCrO_4 = 8g.

y en condiciones en las que el complejo homogéneo está presente en una concentración de $3,5 \times 10^{-7}$ M. Esta concentración se incrementa pues por un factor $7,7 \times 10^3$. Para dar cuenta del factor de aceleración de apr. 10^6 , se debe considerar el incremento en k' (ecuación 2). Tomando en cuenta las dimensiones de k' y k (ecuación 7), se concluye que el complejo superficial es por lo menos 10^2 veces más reactivo que el complejo homogéneo. Es posible que esta diferencia esté relacionada con la presencia de otros centros Cr(VI) vecinos en la superficie del sólido, que pueden actuar de manera similar a la propuesta por Beck y Durham en el caso homogéneo:



- 1.- F. Bottomley.; Quart. Rev. 1970, 24, 617.
- 2.- G.P. Haight, Jr., T.J. Huang y H. Platt.; J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 3137.
- 3.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, R. Larotonda, J.H. Lesk y A.J.G. Maroto, 2^o Congreso de Argentino de Fisicoquímica, Carlos Paz (1980).
- 4.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, R. Larotonda, J.H. Lesk y A.J.G. Maroto.; Memoria Departamento Química de Reactores 1979-1980 p. 137 (CNEA NT-14/81).
- 5.- M.A. Blesa, E.B. Borghi, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni.; J. Colloid Interface Sci. 1984, 98, 295.
- 6.- L. Sigg y W. Stumm.; Colloids Surfaces, 1980, 2, 101.
- 7.- M.T. Beck y D.A. Durham.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 1971.

M.A. Blesa, I.A. Funai y J.A. Olabe*.

Introducción

Las reacciones redox de la hidracina frente a iones complejos oxidantes han sido vastamente estudiadas; la naturaleza de los productos (principalmente N_2 y a veces NH_3 y NH_2) depende del tipo de oxidante, principalmente del hecho de su habilidad para transferir uno o dos electrones en la etapa primaria de la reacción. El radical NH_2 es el producto en el primer caso, seguido alternativamente por reacciones de dimerización (NH_4) y ulterior descomposición de esta especie o bien por una oxidación adicional para generar la diimida (NH_2); ésta es, por otra parte, el producto primario en la oxidación por 2 electrones, y decae posteriormente para generar N_2 , sea por oxidación o desproporción.

Las autoxidaciones en iones complejos vienen siendo especialmente reconsideradas, para dilucidar el papel de O_2 y especies asociadas, O_2^{2-} y O_2^{2-} , en el mecanismo de la transferencia de electrones a los centros metálicos. Son de nuestro interés recientes estudios con los $Ru(NH_3)_5L^{(n+2)}$ y algunos $Fe(CN)_5L^{(n-3)}$ y, en particular, aquellos sistemas en que L es un ligando potencialmente reductor.

El $Na_2Fe(CN)_5NH_2 \cdot 2H_2O$ ha sido caracterizado recientemente; del mismo se han estudiado las reacciones de intercambio de la hidracina. El ion $Fe(CN)_5NH_2^{3-}$ (o el $Fe(CN)_5NH_2^{2-}$, según sea el pH) es suficientemente estable en solución y sufre cambios espectrales notorios al hallarse en presencia de aire, generando intermediarios coloreados en una escala de tiempo accesible a las mediciones cinéticas convencionales.

Los antecedentes expuestos justifican pues el estudio de la naturaleza de esta última reacción, que presenta un interés mecanístico

*. Universidad Nacional de Mar del Plata - Dto. de Química.

intrínseco, vinculado entre otras cosas al conocido empleo de la hidracina como antioxidante en los fluidos de sistemas de intercambio de calor.

Procedimientos

a) Preparación del $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: se realizó por reacción del nitrógeno de sodio con hidracina en medio metanólico.

b) Preparación de soluciones:

i) mezclas de reacción con Fe(II): se disolvió el sólido (5×10^{-5} M a 5×10^{-3} M) en buffer apropiado para un rango de pH 4-9, ajustando fuerza iónica final a $I=1\text{M}$ (NaCl); la (O_2) se reguló mediante burbujeo de aire u O_2 puro.

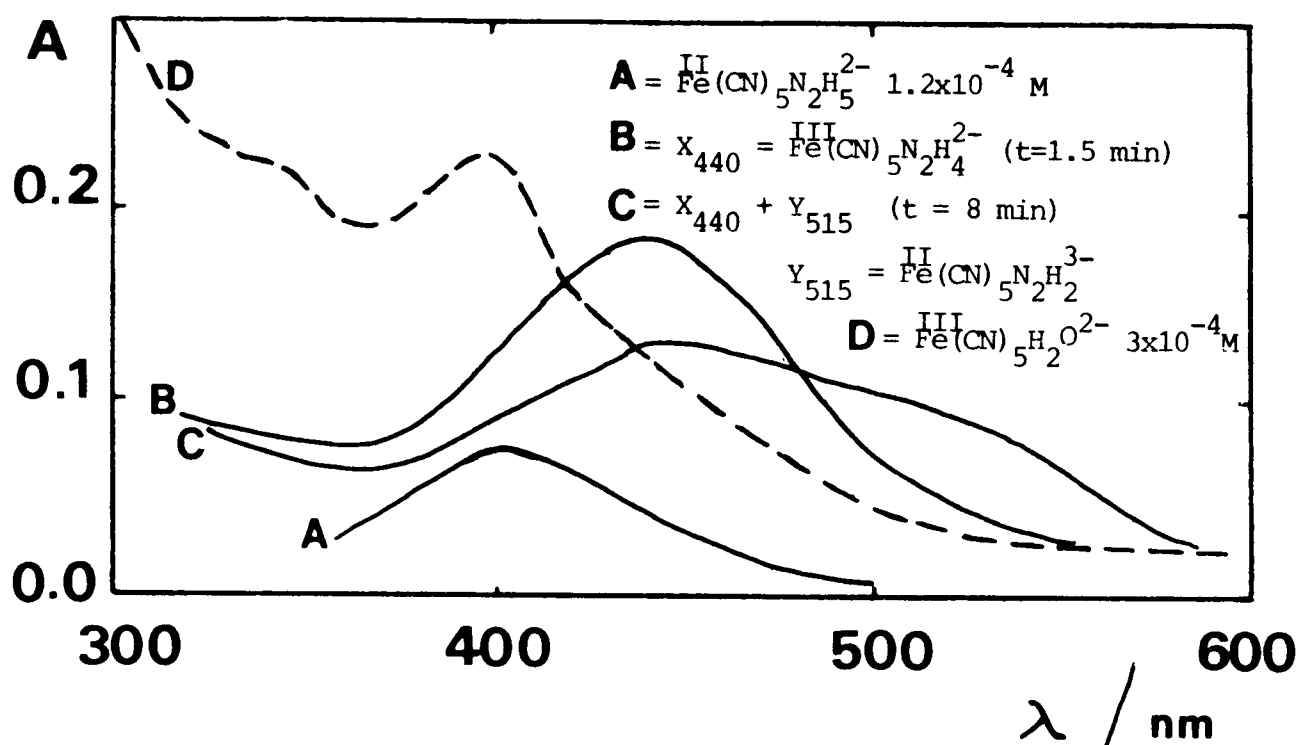
ii) soluciones de Fe(III): el $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ se obtuvo en solución oxidando el $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$ con bromo y separando la fracción adecuada (caracterizada espectroscópicamente) luego de separación por pasaje a través de Sephadex G-25.

c) Mediciones: se realizaron espectrofotométricamente, en un equipo Shimadzu UV 210 A, provisto de cubetas termostatzables; en éstas se adaptaron tapas especialmente construídas para asegurar la transferencia de la solución en ambiente desaireado. Se efectuaron espectros sucesivos entre 300-600 nm y mediciones cinéticas de decaimiento de la banda de 440 nm; éstas se interpretaron mediante gráficos lineales de $\ln(A_{440} - A_{\infty})$ vs. tiempo, obteniéndose así constantes de primer orden. Las curvas de formación y decaimiento del producto de 515 nm se analizaron mediante técnicas de ajuste basadas en un esquema de reacciones consecutivas⁶.

Resultados

a) Cambios en las soluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ en presencia de hidracina y aire: en estas condiciones se generan colores amarillo-intensos y aún rojizos, dependiendo éstos principalmente del pH y de la concentración efectiva de O_2 . Al disolver el $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5$ (2×10^{-4} M) en presencia de N_2H_4 libre (3×10^{-2} M), pH=6, y se deja la solución al aire, se registra una pérdida continua de N_2H_4 , vía descomposición con formación de N_2 , llegando hasta alrededor de 15 % al cabo de 16 horas; una solución tes-

tigo en iguales condiciones, sin complejo, no sufre en cambio descomposición apreciable; la catálisis es igualmente efectiva si se usa $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$ en lugar del complejo de NH_2 . En la Figura se muestran los cambios espectrales que se observan al disolver este último complejo, con concentraciones ajustadas de los diferentes reactivos, y sin exceso de NH_2 . ($\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$).



El complejo inicial, que absorbe a 400 nm ($\epsilon = 550 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) genera rápidamente ($t=1.5-2$ minutos) una banda en 440 nm; ésta a su vez decae para generar otra especie que absorbe en 515 nm; en determinadas condiciones, la transformación $\text{X}_{440} \rightarrow \text{Y}_{515}$ muestra un punto isosbiástico en 480 nm. Por su parte Y también puede decaer según las condiciones, formando especies que absorben en 400-440 nm y, a tiempos largos (horas), en 320 nm. Trabajando en condiciones equimolares de complejo y de O_2 es posible obtener valores máximos para A_{440} y A_{515} que permiten asignar coeficientes de absorción aparentes de $2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y de $7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ por mol de Fe para las especies X e Y respectivamente.

b) Influencia de la (O_2) : los resultados indican:

i) A_{440} y A_{515} crecen con la (O_2) (disuelto previamente), trabajando siempre en exceso relativo del $Fe(CN)_5N_2H_5^{2-}$.

ii) La (O_2) no influye en la velocidad de decaimiento de X ni en la de formación de Y.

iii) La (O_2) influye decisivamente en el decaimiento de Y; en experiencias con exceso de complejo, cuando la (O_2) se agota en la solución para formar X, el color rojo subsiguientemente formado decae abruptamente al burbujear aire.

iv) Al trabajar con bajas relaciones de complejo/ O_2 , no se observan bandas en 515 nm (o bien solo fugaces inflexiones), con descomposición muy rápida del complejo, generándose especies que absorben en 390 y 340 nm ($\epsilon = 700 M^{-1} cm^{-1}$)

c) Influencia de la $(Fe(CN)_5N_2H_5^{2-})$ inicial:

i) Para (O_2) constante, aunque asegurando siempre altos $(Fe)/(O_2)$, los valores máximos alcanzados para A_{440} y A_{515} son constantes e independientes del exceso de complejo.

ii) El decaimiento de A_{440} es de 1er. orden, con $k = 1.4 \times 10^{-3} s^{-1}$ (pH=6, 25 °C); la constante no depende de la (Fe) inicial, si se asegura un exceso del mismo respecto al O_2 .

iii) La formación de A_{515} también sigue una ley de 1er. orden; un tratamiento de reacciones consecutivas $X \rightarrow Y \rightarrow P$ muestra que el valor de k ajusta adecuadamente la variación de la absorbancia a 515 nm.

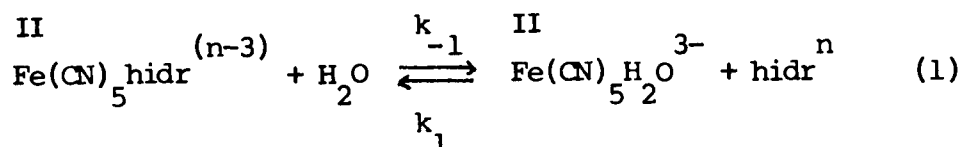
iv) El decaimiento de Y es más rápido cuanto mayor sea la (Fe) inicial, para (O_2) constante.

d) Influencia del pH: La caída de A_{440} es sensible al pH, siendo más rápida en la zona ácida. k decae monótonamente desde 1.4×10^{-3} (pH=6.0) hasta 2.5×10^{-4} (pH=7.25). A pH menores de 5 la descomposición es muy rápida, mientras que a pH 8, la caída a 440 nm es sumamente lenta, así como el crecimiento en 515 nm.

e) Experiencias con $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$: Esta especie de Fe(III) reacciona con hidracina equimolar para dar un producto que absorbe en 440 nm, con una extinción comparable a la de la especie X_{440} ; si la hidracina está en exceso, el máximo de 440 se corre lentamente hacia 400 nm, con disminución de intensidad.

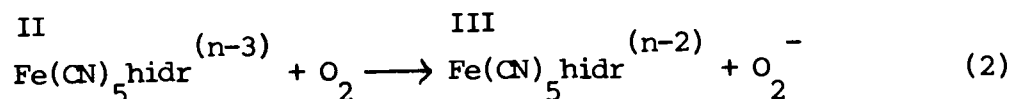
Discusión:

Las soluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{hydr}^{n-}$, en rigurosa ausencia de O_2 , responden al equilibrio:

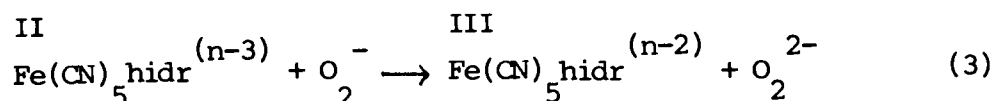


Siendo que el pK_a de la hidracina coordinada es 6.2⁵, podremos tener en solución cantidades controladas de complejo en que $\text{hydr} = \text{N}_2\text{H}_4$ o bien N_2H_5 según sea el pH.

Se propone que la primera etapa en la autoxidación es (2)

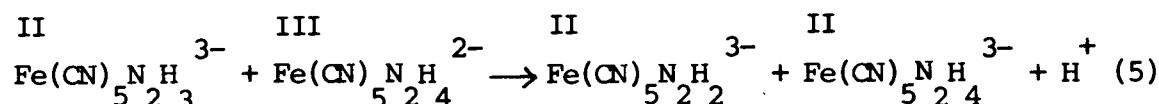
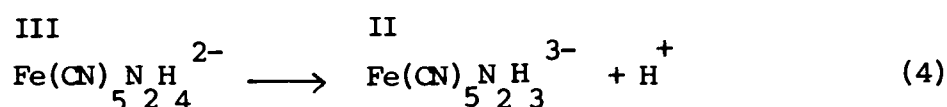


El superóxido reacciona luego con más complejo



Se asigna la banda de 440 nm al producto de Fe(III), por formarse independientemente en la reacción de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-} + \text{N}_2\text{H}_4$, así como por la posición e intensidad de su máximo, que es coherente con las halladas en otros $\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ y es razonablemente asignada a una transferencia de carga de la N_2H_4 a los orbitales t_{2g} del Fe(III). Por otra parte, el valor estimado para $k_2 = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es del mismo orden que el encontrado en la autooxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_3^{4-}$ y en diversos $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{n+2}$.

La reacción prosigue con (4) y (5):



La reacción (4), controlante de la velocidad, implica una reducción intramolecular del Fe(III); el valor relativamente bajo de k_4 (decaimiento 440 nm) está probablemente asociado con la baja probabilidad de transferencia de un electrón desde un orbital sigma (N_2H_4) a un orbital $\pi(t_{2g}, \text{Fe(III)})$. Es de notar que se ha encontrado un valor del mismo orden de magnitud para la constante de pseudo-primer orden en la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ con hidracina.

La reacción (5) debe ser rápida, pues de lo contrario no se esperaría una ley de primer orden para la caída en 440 nm; ello es coherente con el buen ajuste de k_4 en las mediciones de formación del producto Y_{515} , que asignaremos al producto de la reacción (5), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_2^{3-}$. La posición e intensidad de la banda en 515 nm se corresponde con la de otros complejos de Fe(II) con diaminas, originada en la transferencia de carga del Fe(II) a los orbitales antiligantes del ligando; una prueba significativa es además la aparición de un pico en 1430 cm^{-1} en el espectro raman resonante del complejo rojo, asignable al estiramiento -N=N- , el que se ha medido con frecuencias similares a diversos complejos de Cu(I) con diazenos. En un sistema relacionado al nuestro, Goedken ha verificado la

transformación Fe(II)(CN)_4 en $\text{Fe(II)(CN)}_4^{\text{diim}^{2-}}$ en un proceso de deshidrogenación en que el primer paso consiste en el paso de $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$; por su parte, Bottomley¹⁰ ha postulado la formación de $\text{Ru(NH)}_3\text{N H}_2^{3+}$ al tratar Ru(NH)_3^{3+} con N H_2 ; es notorio que el precursor postulado es el $\text{Ru(NH)}_3\text{N H}_2^{3+}$, el que luego genera la oxidación intramolecular para dar la diimida. De cualquier manera, tanto en ese trabajo como en nuestros resultados, no es posible por ahora descartar la existencia alternativa o adicional de especies díméricas del tipo $((\text{NC})_5\text{FeN H Fe(CN)}_5)^{6-}$ o bien $((\text{NC})_5\text{FeNCFe(CN)}_4\text{N H})^{6-}$.

Finalmente la diimida puede decaer por diferentes caminos: a) en presencia de O_2 adicional es rápidamente oxidada a N_2 , probablemente por la misma vía $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$; el restante producto es el $\text{Fe(CN)}_5\text{H O}^{2-}$, que es oxidado a $\text{Fe(CN)}_5\text{H O}^{2-}$ si hay más O_2 presente (bandas 390-340 nm) - (ver Figura D) en ambiente exento de O_2 y sin exceso de complejo inicial en el medio, la estabilidad de la diimida coordinada es muy elevada; pero cuando hay exceso de Fe(II) , el decaimiento es evidente, probablemente por clivaje de la unión Fe-N H_2 y posterior descomposición o desproporción de la N H_2 libre (la velocidad de decaimiento de $\text{Y}_{515}^{\text{n-}}$ es compatible con procesos de intercambio de ligandos en varios $\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{\text{n-}}$ por parte de especies del mismo tipo o de Co(CN)_6^{3-} , con probable presencia adicional de $\text{Fe(CN)}_5\text{N H}_2^{3-}$, fruto de la desproporción. El $\text{Fe(CN)}_5\text{H O}^{3-}$ decae a tiempos largos para generar Fe(CN)_6^{4-} (320 nm), tal como se demostrara en una reciente trabajo¹².

En cuanto a la dependencia de la velocidad de oxidación con el pH, los resultados en complejos de Fe(III) , y estimando un pK_a del orden de 4 para el $\text{Fe(CN)}_5\text{N H}_2^{2-}$ (intermedio entre el de N H_2^{2+} y el de $\text{Fe(CN)}_5\text{N H}_2^{2-}$) la especie predominante en nuestros ensayos a pH 6-8 sería el $\text{Fe(CN)}_5\text{N H}_2^{2-}$; la mayor reducibilidad del Fe(III) a menor pH podría explicarse por efectos de protonación sobre el CN^- coordinado, lo que facilitaría la transferencia electrónica desde la N H_2 .

Conclusiones

Se ha demostrado la existencia de un camino catalítico para la autooxidación de N_2H_4 a N_2 por el $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, vía generación de intermedios del tipo de diimida coordinada, cuya existencia es evidenciada espectroscópicamente.

La reacción implica como primer paso la coordinación de la hidracina al centro metálico, sin cuyo requisito el proceso no ocurre. En presencia del $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, el O_2 oxida previamente al Fe(II) a Fe(III), en un proceso común a otras autooxidaciones de complejos similares. A continuación se transfieren electrones intramolecularmente, con formación de diimida coordinada, en un proceso también comparable a los observados en $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$ y en diversos complejos de Ru. La diimida coordinada es sumamente estable (por efecto de la fuerte retrodonación π del Fe(II)), y solamente decae en presencia de O_2 adicional o de especies que provoquen el clivaje del enlace Fe-N.

El mecanismo propuesto se relaciona con otros similarmente postulados para oxidantes de 1 electrón, como el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$, etc.; el presente trabajo constituye, sin embargo, el primero que muestra fuertes evidencias directas respecto a la existencia de los intermediarios, lo que se debe a las peculiares propiedades de retrodonación π e inercia química en los $\text{Fe}(\text{CN})_5^{n-}$.

- 1.- Bottomley, F. Quart.Rev., 617 (1970).
- 2.- Stanbury, D.M., Haas, O., Taube, H., Inorg. Chem. 19, 518.(1980).
- 3.- Andrade, C., Swinehart, J.H.; Inorg.Chem. 13, 2567.(1974).
- 4.- Katz, N.E., Olabe, J.A., Aymonino, P.J., J.Inorg.Nucl.Chem. 39, 908.(1977).

- 5.- Olabe, J.A., Gentil, L.A., Transition Metal Chem. 8, 65.(1983).
- 6.- Frost, A., Pearson, R.G., Kinetics and Mechanism, 2nd.ed., Wiley.
- 7.- Meehan, E.J., Kolthoff, I.M., Mitsuhashi, K., Suomen Kem. 42B, 159.
(1969).
- 8.- Goedken, V., JCS Chem. Comm. 207.(1972).
- 9.- Petredis, D., Burke, A., Balch, A.L., J.Am.Chem.Soc. 92, 428. (1970).
- 10.-Bottomley, F.; Can.J.Chem., 48, 351.(1970).
- 11.-Hunig, S., Muller, H.R., Thier, W., Angew.Chem. (Int.Ed). 4, 271.
(1965).
- 12.-Olabe, J.A., Zerga, H.C., Inorg.Chem., Inorg. Chem. 22, 4156. (1983).

A.M. Olmedo, P.J. Morando, M. Villegas*, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y H.A. Marinovich.

Introducción

Si bien la viabilidad de las Centrales Nucleares de generación de electricidad ha sido demostrada ya hace mucho tiempo, la industria nuclear de generación eléctrica es todavía relativamente reciente, en el sentido de que muchas estaciones de primera generación se encuentran todavía en operación. Si se acepta que la vida útil de tales unidades debe ser de treinta años, prácticamente no se ha cumplido el ciclo completo de ninguna de ellas. La industria nuclear está pues, aún ahora, haciendo sus primeras experiencias en el comportamiento de centrales en la segunda mitad de su vida útil. En esta etapa los problemas de mantenimiento suelen ser importantes, y en cierto sentido no está aún demostrado que mantener centrales antiguas en operación sea económicamente viable.

El envejecimiento progresivo de las centrales en operación, juntamente con las desfavorables condiciones para la construcción de nuevas unidades en la mayoría de los países occidentales desarrollados, han producido interesantes cambios en el énfasis puesto por los grandes proveedores de tecnología nuclear. Prácticamente todas ellas están desarrollando una agresiva política comercial en el área de servicios a centrales en operación, buscando extender su mercado independientemente de quien fue el proveedor inicial de una instalación. Este fenómeno es muy claro en áreas sumamente especializadas en la tecnología del mantenimiento de instalaciones nucleares tales como la descontaminación de componentes y sistemas. Este concepto se está extendiendo rápidamente a otras áreas de mantenimiento de las instalaciones, y existe una idea subyacente básica que es de sumo interés:

*.Departamento Prospectiva y Estudios Especiales.

- El mantenimiento correcto de las instalaciones nucleares requiere un enfoque global por planta, que incluya la predicción de áreas-problema, la prevención de las dificultades y la responsabilidad global de las grandes decisiones.

En otras palabras, se busca demostrar al operador de la planta que es necesario contar con un asesoramiento externo de tipo global, ya que las tareas de operación son habitualmente incompatibles con el grado de especialización y la perspectiva a largo plazo requerida para optimizar el mantenimiento de la central.

En el mantenimiento de centrales envejecidas, el papel desempeñado por los profesionales del área química es fundamental. El mejor método para enfrentar los problemas de las centrales envejecidas reside en la adopción de criterios preventivos ya durante la etapa de diseño de la planta. Pero estas medidas preventivas surgidas de la experiencia de plantas en operación, muchas veces son sólo aplicable a nuevas centrales. Se requiere disponer de métodos para enfrentar los problemas de las centrales ya envejecidas. En la presente comunicación se busca discutir uno de los problemas de mayor envergadura que los químicos están comenzando a enfrentar en la actualidad: la limpieza química de los generadores de vapor (lado secundario).

El origen del problema.

Los sistemas secundarios de las centrales en operación distan en general de comportarse idealmente, desde el punto de vista de los distintos materiales y su compatibilidad. Aquellos que han tenido ocasión de examinar el tanque de alimentación, o el condensador o los álabes de turbinas después de algunos años de operación conocen la seriedad de los problemas ocasionados por la corrosión.

Desde luego que existen recetas para minimizar los fenómenos de corrosión, pero esto tiene dos limitaciones:

- 1.- Si se desea proteger todos los materiales involucrados en el ciclo

agua-vapor, se deben emplear aditivos que acompañen al agua. Este en esencia fue el origen de los tratamientos de aguas con aminas volátiles.

2.- Las condiciones de pasividad de los diversos materiales son distintas. El empleo en la actualidad de tubos de acero inoxidable en el condensador es un resultado de la casi imposibilidad de brindar protección simultánea a los aceros y a las aleaciones de cobre.

Como resultado de la corrosión, se ponen en movimiento cantidades importantes de óxidos metálicos, y la trampa ideal para los mismos es el generador de vapor. En la Fig. 1 se muestra los resultados de las mediciones de transporte de hierro en el circuito secundario de la CNA I tomados de la Ref. 1.

Es importante destacar que resultados de la Fig.1 son de aplicación sólo a la CNA I, y que mediciones similares deberán hacerse en cada planta con fines de diagnóstico propio.

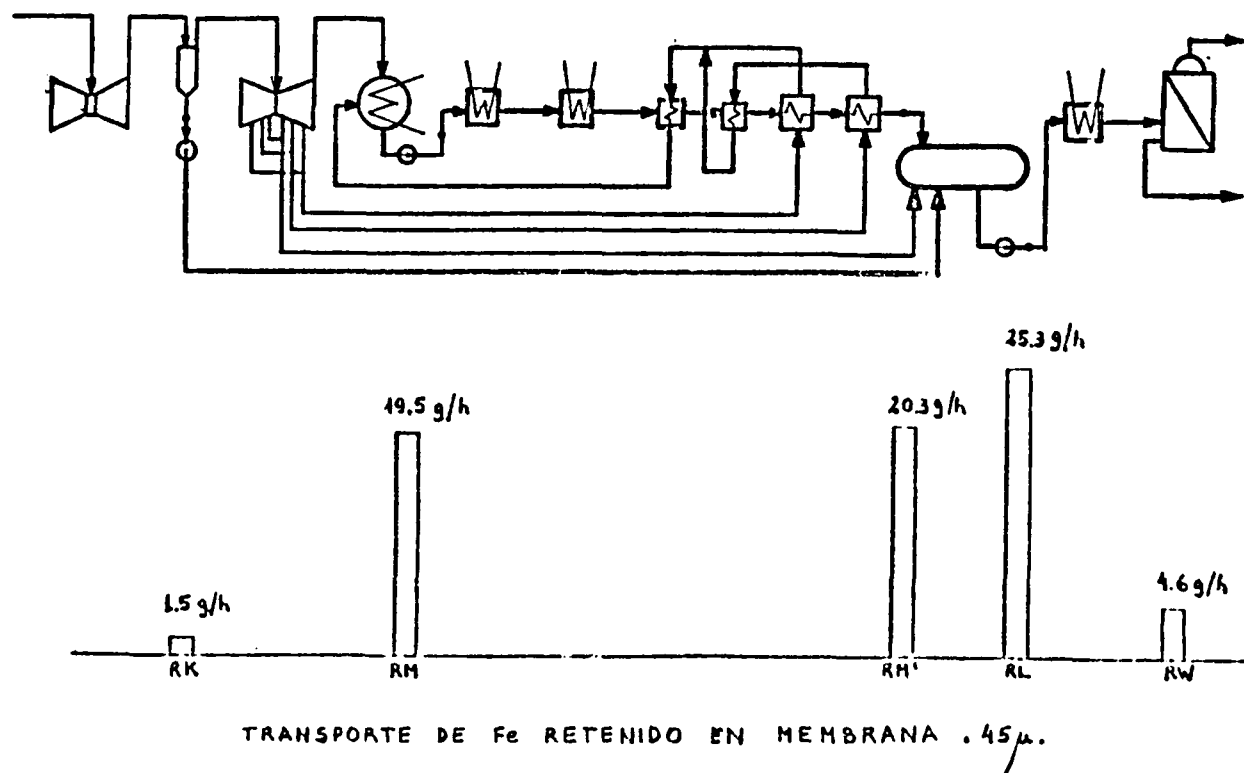


Figura 1

La concentración de impurezas en el generador de vapor tiene consecuencias negativas por varias razones. Para nuestros fines actuales, nos interesa la disminución del coeficiente de transferencia de calor producido por el depósito de metales y óxidos metálicos sobre los tubos. Esta disminución puede conducir a la pérdida de potencia y/o a la alteración de las condiciones termohidráulicas, con generación de situaciones potencialmente más riesgosas. Ya se han dado en el mundo casos donde la evaluación de esta situación conduce a elegir entre tres opciones:⁽²⁾

- a) Limpieza química de generadores de vapor.
- b) Reemplazo del generador de vapor.
- c) Cierre de la planta.

En general la opción a es en muchos casos la más atractiva, pero no se ha demostrado todavía la viabilidad de tal proceso en un generador de vapor de unidades importantes.

Criterios para diseño de procesos de limpieza química de generadores de vapor

- 1.- El proceso debe ser capaz de disolver y/o desprender los óxidos metálicos y los metales depositados sobre los tubos, sin poner en peligro con los reactivos la integridad de los materiales que se ponen en contacto.
- 2.- No debe dejar restos de reactivos potencialmente peligrosos para la integridad de los materiales durante la operación de la planta posterior a la limpieza.
- 3.- Debe prever un adecuado tratamiento de residuos.

A nuestro entender, es el punto 1 el más difícil de resolver. Cuando los residuos deben gestionarse como residuos radiactivos, el punto 3 es también serio, ya que deben manejarse volúmenes de líquido muy grandes, con sólidos disueltos y/o suspendidos del orden de las decenas de toneladas.

Formulación de solventes para la limpieza química de generadores de vapor.

El problema más serio para la formulación del solvente se presenta cuando el material a remover tiene cobre procedente del condensador. En tal caso debe contemplarse por lo menos una etapa de proceso para la remoción de cobre. Como además la remoción de óxidos de hierro depositados sobre Incoloy es difícil, puede ser necesario emplear a su vez dos etapas para dichos fines. Finalmente, la aplicación repetitiva de estos tratamientos para lograr una adecuada remoción, más los enjuagues necesarios y la repasivación de la superficie puede conducir al desarrollo de procesos de ¡hasta catorce etapas!.

La Tabla I da la composición de algunas de las soluciones contempladas para estas etapas. En ella se incluye la solución correspondiente al proceso D.Q.R. actualmente en desarrollo en nuestro Departamento.

TABLA I

Componentes de distintas soluciones de limpieza

MARK III:	EDTA	N H 2 4	H O 2 2	INHIBIDOR
K.W.U.:	AC. OXALICO	AC. ASCORBICO	RES. INTERC.	
D.Q.R.:	AC. OXALICO	EDTA	SAL FERROSA	

La Tabla II muestra las cantidades de reactivos requeridas por cada proceso para un volumen de 70 m³. Los números dan una idea clara de la magnitud de la operación, especialmente en aquellos casos en que los productos residuales deben ser gestionados como radiactivos.

TABLA II

Cantidades globales de reactivos usados en las distintas soluciones³
de limpieza para 70 m

MARK III	27.300 kg
K.W.U.	7.600 kg
D.Q.R.	1.300 kg

Finalmente, la Fig. 2, tomada de la literatura⁽²⁾, señala las etapas que se deben recorrer en el desarrollo completo de un procedimiento de limpieza de un generador de vapor. La duración total debe medirse en varios años y la inversión económica es elevada.

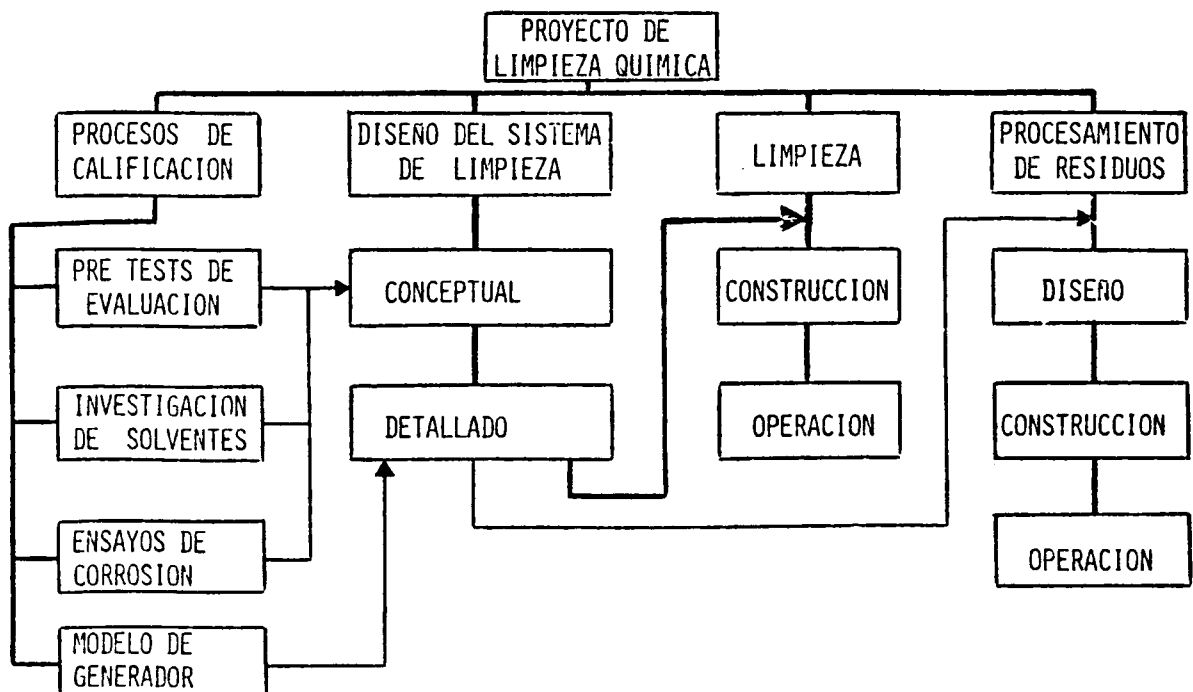


Figura 2

Conclusiones.

El acceder a tecnologías sofisticadas posee un efecto multiplicador importante, ya que crea requerimientos tecnológicos adicionales; tal es el caso de los procedimientos de limpieza química de generadores de vapor. A su vez, el poseer un desarrollo adecuado en esta área, además de permitir el reemplazo de tecnologías importadas, genera capacidad para resolver problemas en áreas no nucleares de la industria de generación eléctrica, y otras relacionadas.

1. Urrutia, G. A. y otros; IN-QR-C18 (1983).
2. Lawson, B. Power Engineering, 87,68,(1983).

A.M. Olmedo, M. Villegas*, P.J. Morando, J. Romagnolo, H.
Marinovich, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

Como parte del Programa de Investigaciones Conjuntas CNEA/KWU en el área Química de Reactores, se está llevando a cabo un extenso Proyecto Conjunto sobre Limpieza Química de Generadores de Vapor. Este Proyecto ha permitido disponer de información de cada una de las partes referida a sus propios procesos de limpieza, y comparar diversos aspectos de los desarrollos tecnológicos, así como colaborar con la contraparte en busca de una complementación adecuada de las tareas encaradas.

Un aspecto importante de los desarrollos en este campo lo constituyen los ensayos de calificación de procedimientos. En la presente comunicación se informa sobre la metodología desarrollada en el Departamento Química de Reactores y se comparan los resultados obtenidos por aplicación de estos ensayos a nuestro proceso DQR-LQ-3 con los resultados obtenidos por KWU por aplicación de sus ensayos a su propio proceso F.

Los ensayos de calificación de procedimientos encarados en CNEA son los siguientes:

- Ia) Pérdida de peso bajo condiciones críticas de excursión de variables de proceso (concentración de reactivos, temperatura, tiempo de contacto) de cada uno de los materiales que se ponen en contacto con el líquido de limpieza.
- Ib) Pérdida de peso en soldaduras de materiales disímiles que pueden ponerse en contacto con el líquido de limpieza.
- Ic) Pérdida de peso en piezas solicitadas por tensiones mecánicas.
- Id) Pérdida de peso en cuplas galvánicas.

*.Departamento Prospectiva y Estudios Especiales.

Hasta aquí los ensayos son similares a los empleados por KWU, con la salvedad de que nuestros protocolos llaman a condiciones de excursión que deben cubrir todas las condiciones reales de aplicación. Estos ensayos dan información global sobre la efectividad y sobre la agresividad por corrosión generalizada, pero no cuestionan la agresividad de los procedimientos por ataques localizados. Por ello se emplean observaciones por microscopía óptica para poner en evidencia ataques relativamente severos, y observaciones por microscopía electrónica de barrido para poner en evidencia ataques localizados de dimensiones microscópicas, así como su evolución post-tratamiento y por tratamiento repetitivo. Los ensayos son:

II.- Observación con microscopio metalográfico y de barrido en distintas zonas de:

a) probetas de material de referencia previo a su tratamiento (blanco).

b) probetas de material sometido al tratamiento químico, con documentación de las zonas más dañadas.

c) corte transversal de las probetas representativas de ambos casos.

La información debe documentarse mediante micrografías de todos los ensayos.

Para ilustrar los resultados encontrados típicamente, se describen a continuación los ensayos de calificación de un procedimiento de descontaminación propio con diversas condiciones de excursión de variables de proceso, ensayadas sobre probetas metálicas, preoxidadas en condiciones simuladas de generador de vapor bajo tratamiento de fosfatos que fueron provistas por KWU. El empleo de probetas de KWU permitió luego realizar comparaciones de efectividad y agresividad con el proceso F aplicado a probetas similares.

Algunos de los ensayos realizados se muestran en la Tabla I. Las soluciones A, B y C representan diversas excursiones de concentración del reactivo de nuestro proceso, basado en la catálisis por iones Fe(II) de

la disolución de óxidos de hierro(1,2)

Los valores de velocidad de penetración resultan comparables a los informados por KWU, y representan un comportamiento razonable para lograr una buena efectividad sin agresividad exagerada. Los límites que hemos fijado como aceptables para calificar a un proceso se dan en la Tabla II.

La Figura 1 ilustra la documentación de las probetas del acero H-II a distintas magnificaciones, y la Figura 2 corresponde a la documentación de un acero 14550. Hemos elegido estos materiales para ilustrar la heterogeneidad del ataque a los aceros aludidos. Nuestros criterios de calificación de procedimientos llaman a un estudio detallado del comportamiento de este último acero en ciclos repetidos limpieza/autoclavado.

Para concluir, haremos una referencia al comportamiento comparativo de los distintos materiales en el procedimiento de limpieza.

a) Grupo de los aceros microaleados

En general, el comportamiento es muy bueno, advirtiéndose que la formulación de limpieza más adecuada para uno de ellos puede no coincidir con la más adecuada para otros. El material más susceptible entre los ensayados es el acero H-II, y los ensayos de agresividad deben siempre considerar cuidadosamente este material en condiciones de excursión de variables de proceso. En todos los casos dado que las capas de óxido son gruesas, la penetración es relativamente alta, y requieren una cantidad de reactivo por unidad de área mucho mayor que los austeníticos.

b) Grupo de los aceros austeníticos

El óxido en estos casos es de un espesor mucho menor, por lo que la corrosión generalizada es también muy pequeña. Para estos aceros no se advierten grandes variaciones en la efectividad de las soluciones por variaciones dentro de límites razonables de las concentraciones de

los componentes de la mezcla. En todos los casos el ataque localizado debe ser cuidadosamente documentado, tanto sobre el material autoclavado como sobre probetas cubiertas solamente por el óxido "as-received".

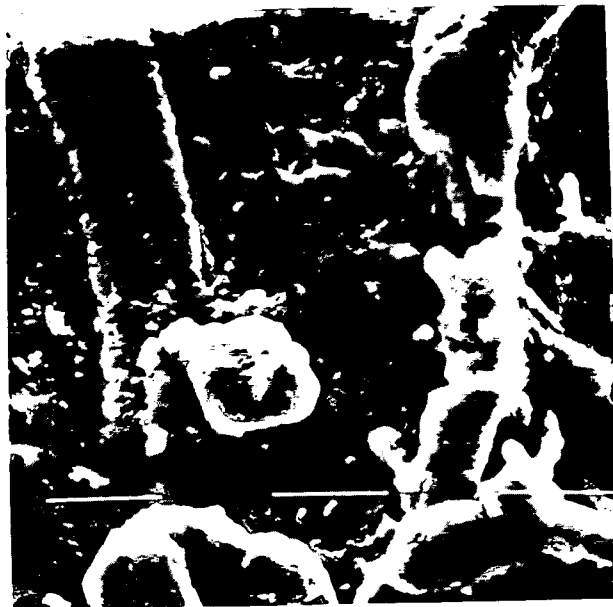


Figura 1.- (a) Acero H II
Superficie de la probeta con el óxido antes de la limpieza
química. 600 x y 1760 x.

TABLA I

Ensayo	Material	Condiciones Químicas	pH	T (°C)	t (horas)	E (µm)	Preparación de la Muestra
1	Soldadura 55/5415	A	3.8	60	2	2.22	as received y autoclavado
2	U-bend 55	A	3.8	40	4	1.06	as received y autoclavado
3	U-bend 37	A	3.8	60	1	4.03	as received y autoclavado
4	U-bend 5415	B	3.8	60	1/2	3.38	as received y autoclavado
5	U-bend H-II	B	3.8	60	1/2	1.95	as received y autoclavado
6	U-bend 4571	B	3.8	60	1/2	0.12	as received y autoclavado
7	U-bend 4550	B	3.8	60	1/2	0.14	as received y autoclavado
8	U-bend 4541	C	3.5	60	1/2	0.15	as received y autoclavado
9	Cupla galvánica	C	3.8	60	1/2	0.23	as received y autoclavado

TABLA II

LIMITES ACEPTABLES DE PENETRACION

Material	Rango (μm)
Aceros Austeníticos	0.03 - 0.3
Aceros al Carbono o Microaleados	2 - 6

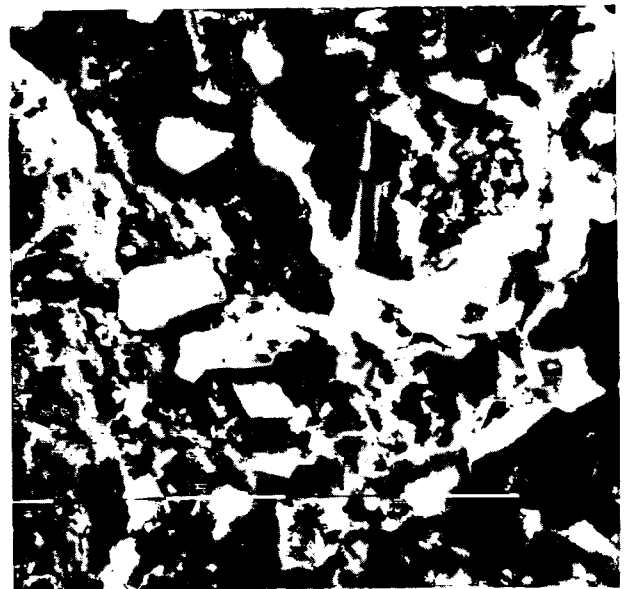
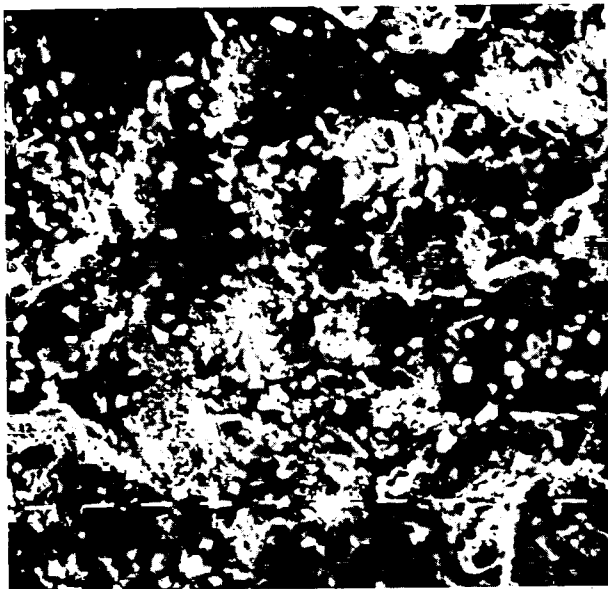


Figura 1.- Acero H II
Superficie de la probeta después de la limpieza química.
425X y 1700X.

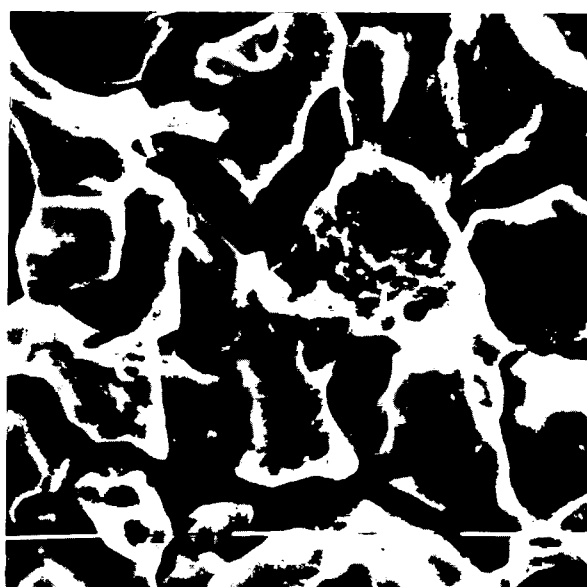
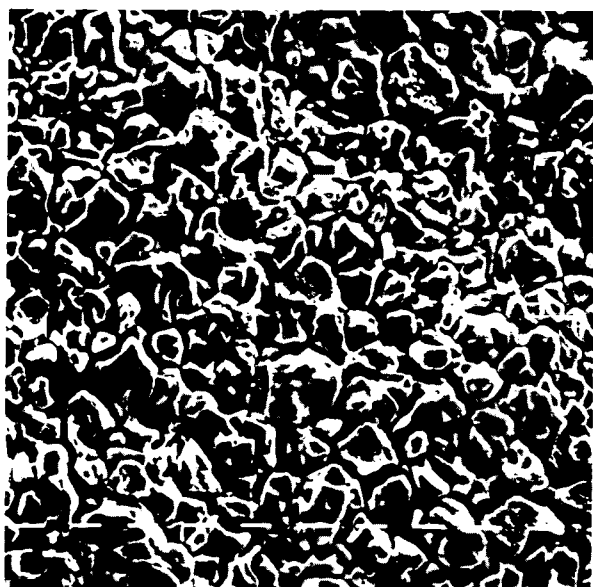


Figura 2.- (a) Acero 1.4550
Superficie de la probeta con óxido antes de la limpieza
química. 600 x y 2400 x.

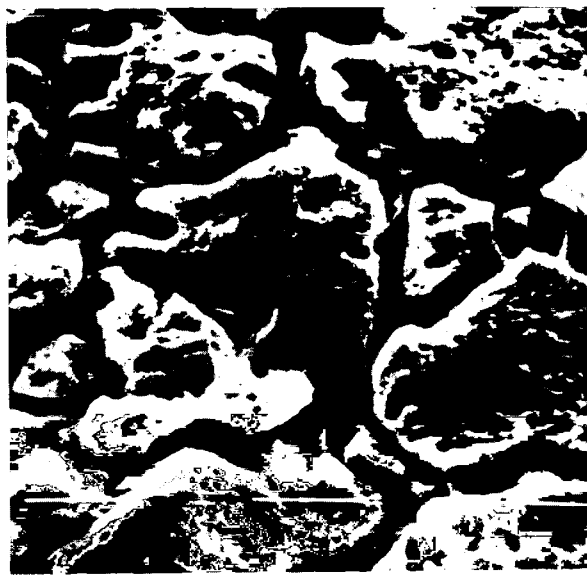


Figura 2.- (b) Acero 1.4550
Superficie de la probeta después de la limpieza química.
600 x y 2400 x.

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

Introducción

Si se analiza la situación actual en la industria de descontaminación, se destacan dos aspectos netamente definidos: por un lado la gran envergadura económica involucrada en los procedimientos de descontaminación de gran escala, y por otro el alto impacto que el tipo de tecnología y de operación tiene sobre la eficacia del proceso que se desea transplantar de un reactor a otro. Cada vez se perfila más nitidamente la importancia de las peculiaridades de cada sistema o componente para decidir el éxito o fracaso de un procedimiento, y ello lleva implícito la necesidad de cada Central de supervisar cuidadosamente la adaptación de la tecnología de descontaminación a sus propias necesidades.

Un intento de describir la evolución actual de la industria de la descontaminación implicaría discutir una serie grande de aspectos que caracterizan el estado actual de desarrollo.

Aspectos técnicos

A la fecha, ya se han desarrollado varios métodos de probada eficacia y, también de probadas limitaciones. Se continúa trabajando activamente en el campo, ya que existen problemas que todavía no tienen solución completamente satisfactoria. Buena parte de este trabajo se refiere al tema, pero dejando de lado las importantes técnicas no químicas que en muchas circunstancias constituyen una opción con ventajas sobre los métodos químicos.

Aspectos industriales

Prácticamente todos los proveedores de tecnología han constituí-

do compañías especializadas en la provisión de servicios nucleares en general, y de procedimientos de descontaminación en particular a los distintos usuarios. Existe en este campo una gran competitividad, y en muchos casos se encaran "joint ventures" para optimizar las inversiones involucradas. Por otro lado, el cliente no puede ser un mero contratante del servicio, y eso obliga a muchas compañías de generación a desarrollar su propia experiencia y capacidad en el campo.

El enfoque del usuario

En uno de los puntos de este trabajo trataremos de ilustrar qué implica para el usuario tomar decisiones en este campo.

El enfoque del proveedor

Las crecientes trabas existentes en los países occidentales industrializados para la construcción de nuevos reactores está obligando a las grandes industrias proveedoras a poner más énfasis en la provisión de servicios, y esto obliga al usuario a poseer una capacidad de decisión propia que le evite incurrir en gastos innecesarios.

El enfoque de la actividad licenciante

Las posibilidades de los procesos de descontaminación en la actualidad hacen que su aplicación constituya cada vez más una forma idónea de cumplir con los criterios "ALARA".

El plan nuclear argentino y la descontaminación

La Argentina se caracteriza por presentar distintas tecnologías adquiridas (aunque siempre dentro del esquema agua pesada-uranio natural), y por el intento de implementar en el país desarrollos tecnológicos factibles. También se busca actuar de modelo para el desarrollo de otros países latinoamericanos. Dado que las dos tecnologías empleadas difieren mucho en cuanto a la necesidad y factibilidad de procedimientos de descon-

taminación, y dado que la tecnología de recipiente de presión y agua pesada es prácticamente única en el mundo, esto sugiere la conveniencia de desarrollar en el país la capacidad propia de realizaciones en este campo.

Sobre la base de estos aspectos esbozados, el resto de la presentación se referirá, en forma cronológica, a las acciones y opciones que se presentan a una Central Nuclear para encarar un procedimiento de reducción de campos de radiación.

Etapas de una descontaminación de gran escala

Cronológicamente, las etapas son:

Fase I:	Identificación del problema. Definición previa de objetivos	-40 a -36 meses
Fase II:	Estudio de factibilidad	-36 a -18 meses
	IIa. Definición de objetivos	-36 meses
	IIb. Preselección de posibles métodos	-36 meses
	IIc. Desarrollo de dichos métodos	-36 a -18 meses
	IIId. Desarrollo de la ingeniería de proceso, incluyendo tratamiento de residuo.	-36 a -18 meses
	IIe. Análisis costo-beneficio y redefinición de objetivos.	-24 a -18 meses
Fase III:	Descontaminación	-18 a + 1 meses
	IIIa. Elección del método	-18 meses
	IIIb. Provisión de insumos, equipos e instalaciones	-18 a - 6 meses
	IIIc. Pruebas de equipos e instalaciones	- 6 a - 3 meses
	IIId. Realización del proceso	usualmente 2 - 3 días
Fase IV:	Recomisioning de las instalaciones	3 a 7 días

Fase V: Gestión de residuos

3 a 7 días

Va. Tratamiento de residuos

Vb. Transporte a destino final

Es sin duda la FASE II la que va a definir en buena medida el éxito o fracaso del procedimiento, y por eso vale la pena analizar algunos de los puntos incluidos en ella:

ii.a. Objetivos

Los motivos usuales son:

- i. Disminuir dosis ocupacional global
- ii. Redistribuir dosis ocupacional
- iii. Prevenir crecimiento excesivo de campos de radiación
- iv. Cumplir con los requisitos de la autoridad licenciante
- v. Decommissioning

ii.b. Preselección de posibles métodos

Existe una gran variedad de métodos

- i. Descontaminación Operacional (Ciclaje Fisicoquímico)(1), (2), (3): esencialmente apto sólo para el control del crecimiento excesivo de los campos de radiación.
- ii. Métodos Físicos: nosotros sólo los enumeraremos; para mayores detalles deben consultarse las Refs. (4) y (5):

- Ultrasonido
- Pulido erosivo mediante abrasivos
- Chorro de agua a alta presión
- Solventes orgánicos
- Espumas
- Limpieza mecánica manual

iii. Métodos electroquímicos. Pueden emplear solventes "activos" o "inertes". Este poderoso método fue motivo de otro trabajo (6).

iv. Métodos químicos. Las Tablas I y II resumen los métodos actualmente empleados, así como sus características especiales. La Tabla III resume algunas de las operaciones de descontaminación de gran envergadura llevadas a cabo en el mundo occidental hasta el presente. No se incluye información sobre descontaminación en la U.R.S.S. y otros países socialistas, dado que en este caso la información es más escasa y la evaluación crítica más difícil.

TABLA 1

Procedimientos de descontaminación de una etapa

CANDECON

LOMI

DQR-Z-102

ACIDO FORMICO-FORMALDEHIDO

KWU

BATTELLE-NORTHWEST

GENERAL ELECTRIC/COMMONWEALTH

TABLA 2

PROCEDIMIENTOS DE DESCONTAMINACION EN DOS ETAPAS

AP-CITROX

POD

CANDECON MODIFICADO

DQR MODIFICADO

KWU

BATTELLE-NORTHWEST

TABLA 3
DESCONTAMINACIONES DE GRAN ENVERGADURA

1969-1979- WINIFRITH SGWR (CITROX)	1983- DOUGLAS POINT NGS (CANDECON)
1975- DOUGLAS POINT GS (CANDECON)	- DRESDEN-1
1980-1982- WINIFRITH SGWR (LOMI)	
1981- PICKERING NGS-1 (CANDECON)	- AGESTA (KWU/LOMI/FORMICO: FORMALDEHIDO)
1983- PICKERING NGS-1 (CANDECON)	1985- VERMONT YANKEE BWR (CANDECON)

iic. Desarrollo de métodos

Será ilustrado con el desarrollo del proceso DQR-Z-102. (7) (8) (9).

Los estudios que se han realizado en el Departamento Química de Reactores sobre el mecanismo de disolución de la magnetita, que es el óxido que se forma preferentemente en reactores PWR, con, a) ácidos reductores como el ácido tioglicólico, b) ácido complejantes como el ácido oxálico, y c) complejantes como el ácido etilendiamino tetraacético(EDTA) llevaron a la conclusión que el paso más importante es la reducción del Fe(III) del óxido a Fe(II). La explicación de este hecho reside en que en este estado de oxidación, la energía de unión del Fe al O de la red cristalina es menor que en el estado +3; por lo tanto su separación del resto del sólido para pasar a solución está facilitada.

Basado en estas investigaciones se desarrolló el método DQR, en el cual la mezcla descontaminante contiene ácido oxálico, una sal ferrosa, EDTA y ácido ascórbico u otro reductor. El método DQR se aplica a temperaturas variables entre 20 y 90 ° durante períodos de no más de doce horas. Se fija el pH de la solución entre 3.5 y 3.8 con amoníaco. Para su empleo con óxidos fuertemente adheridos sobre aceros inoxidable, el método acepta una modificación que a costa de transformarlo en un procedimiento de dos etapas permite solubilizar previamente el cromo responsable de la pasividad del óxido en una etapa previa oxidante similar a la empleada en otros tratamientos.

iid. Desarrollo de la ingeniería de proceso

Aún con el proceso desarrollado para otras plantas, es necesario una fuerte inversión para el desarrollo de la ingeniería del proceso. Así por ejemplo, para adaptar el proceso CANDECON a Pickering, el costo de desarrollo, fabricación e instalación de equipos fue de aproximadamente U\$S 1.400.000, a lo que debe sumarse U\$S 70.000 de resinas y otros U\$S 600.000 de material de consumo. Esto no incluye el lucro cesante y representa valores típicos para una operación de esta envergadura.

iie. Análisis costo-beneficio

En su variante más sencilla, busca optimizar el coeficiente

(Exposición total sin descont.)-(Exposición total con descont.)

Costo de la descontaminación

pero está fuertemente condicionado por los objetivos, ya que existen casos donde este cociente es cero y sin embargo la descontaminación es mandatoria. Se puede consultar en Ref. 10.

La discusión de la fase V (Gestión de Residuos) cae fuera de los alcances de este trabajo; bajo ningún concepto esto implica que el tema no sea importante, sino que es más difícil ilustrar con ejemplos de validez general las posibles soluciones a este complejo problema. Queda claro sin embargo, que la gestión de residuos puede incidir muy apreciablemente en el costo radiológico y monetario de la operación, a tal punto de ser el factor determinante en la elección entre posibles procedimientos de descontaminación.

La Descontaminación en la Etapa del Diseño (11) (12)

Hemos discutido la "cura" heroica al problema de la exposición a campos de radiación elevados. Aquí también es válido aquello de mejor es prevenir que curar, y el análisis del crecimiento de los campos de

radiación y de la descontaminación debe tomarse ya en la etapa del diseño. Tal ha sido el criterio adoptado en nuestro asesoramiento a C.N. Atucha II, y creemos firmemente que el estado del arte es tal que podemos garantizar que los problemas de campos de radiación que aquejarán a la C.N. Atucha II serán sensiblemente inferiores a los encontrados en C.N. Atucha I. Aún así, a lo largo de la vida útil de una planta, ciertos procedimientos de descontaminación (tal vez no necesariamente de tal envergadura como para implicar descontaminaciones de circuito completo) deberán implementarse con seguridad, y el criterio de diseño de Atucha II se compadece con la cambiante tecnología en el área, al ser básicamente versátil el diseño de equipos de descontaminación, permitiendo incorporar adelantos tecnológicos a medida que los mismos se producen.

Agradecimientos

Al siguiente personal de C.N. Atucha I por la estrecha colaboración en los trabajos emprendidos en planta: H. Rapaport, P. Eppenstein, O. Agatiello, A.A. Klekl, P. Zanni, R. Cosentino y Garay Nebia.

Al siguiente personal del Proyecto C.N. Atucha II por los mismos motivos: Ings. Fiorenza, Piantino y Sideris.

Al siguiente personal de ENACE S.A. con quien se discutió largamente aspectos referidos a C.N. Atucha II: F. Roumiguere, B. Klajman y J. Morelli.

A todo el personal del departamento Química de Reactores, sin cuyo valioso aporte no podría haberse avanzado en el camino del desarrollo de nuestra propia tecnología de descontaminación.

- 1.- Montford, B., Proc. American Power Conf. 35, 902 (1973).
- 2.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Fernández Prini, R., Urrutia, G.A.
Recalde, J., Roumiguere, F., Klekl, A.A. y Eppenstein, P.,
IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Carlos de Bariloche, (1980).

- 3.- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Baumgartner, E.C., Reunión de Especialistas del Organismo Internacional de Energía Atómica, sobre "Influencia de la Química del Agua sobre el comportamiento de las Vainas de Elementos Combustibles en Reactores Refrigerados por agua". Leningrado, URSS (1983).
- 4.- "Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment", Editor J.A. Ayres, The Ronald Press Co, New York (1970).
- 5.- "Decontamination of Nuclear Facilities", Actas del International Joint Topical Meeting ANS-CNA, Volumen 2, Sesión 4 (1982).
- 6.- Iglesias, A., Fernández Prini, R. y Salvador, A., XIII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, diciembre (1984)
- 7.- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., Patente de Invención Argentina N^o 227.255, (1982)
- 8.- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., "Decontamination of Nuclear Facilities", Actas del International Joint Topical Meeting ANS-CNA Volumen: Keynote Addresses. (1982).
- 9.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H. y Maroto, A.J.G., Inorg.Chem. 22, 2224 (1983).
- 10.- Munson, L.F. y Witt, J. "Decontamination of Nuclear Facilities" Actas del International Joint Topical Meeting ANS-CNA, Volumen 1. pag. 1-7 (1983).
- 11.- Urrutia, G.A., Maroto, A.J.G., Fernández Prini, R. y Blesa, M.A., Nucl. Techn., 64, 107 (1984).

51. CIRCUITO DE RECIRCULACION PARA DESARROLLO DE PROCESOS DE DESCONTAMINACION Y LIMPIEZA QUIMICA.

D.A. Scopetta, E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, M. Fiszner y J.G. Riesgo.

Introducción

El Departamento Química de Reactores ha encarado en los últimos años el desarrollo de procesos de descontaminación y limpieza química^{1,2}. Una vez que la eficacia de una dada mezcla ha sido comprobada mediante ensayos de laboratorio, es imprescindible realizar pruebas tipo planta piloto, es decir bajo condiciones que simulen aquellas que habitualmente son utilizadas al aplicar los procedimientos en el circuito primario o secundario del reactor nuclear. Con este fin se ha construido un circuito de recirculación continua de reactivos, cuyas características de diseño y operatividad, y posibles aplicaciones, se describen en el presente trabajo.

Objetivos

Los criterios de diseño se adoptaron para satisfacer los siguientes objetivos:

- 1.- Operación en las condiciones típicas de procesos de descontaminación y limpieza química suaves, con regeneración continua de reactivos, hasta temperaturas de 125°C .
- 2.- Operación bajo condiciones de procedimientos más enérgicos.
- 3.- Realización de ensayos de calificación de procedimientos, tanto por medición directa de factores de descontaminación, como por medición de agresividad a través de los criterios establecidos en el Departamento Química de Reactores.
- 4.- Realización de estudios tendientes a caracterizar cuali y cuantita-

tivamente el fenómeno de redeposición de partículas de "crud" durante una descontaminación o una limpieza química⁴.

- 5.- Realización de estudios relacionados con el comportamiento de resinas de intercambio iónico, tanto desde el punto de vista de su capacidad de retención, como de su degradación en condiciones típicas de descontaminación.

Descripción del circuito de recirculación

Las cañerías del circuito de recirculación fueron construídas en tubos de 3/8" de acero inoxidable AISI 304, que asegura la resistencia del material frente a las soluciones ensayadas. Por el mismo criterio, los componentes también fueron construídos con el mismo material.

El circuito de recirculación está conformado por las siguientes áreas de trabajo:

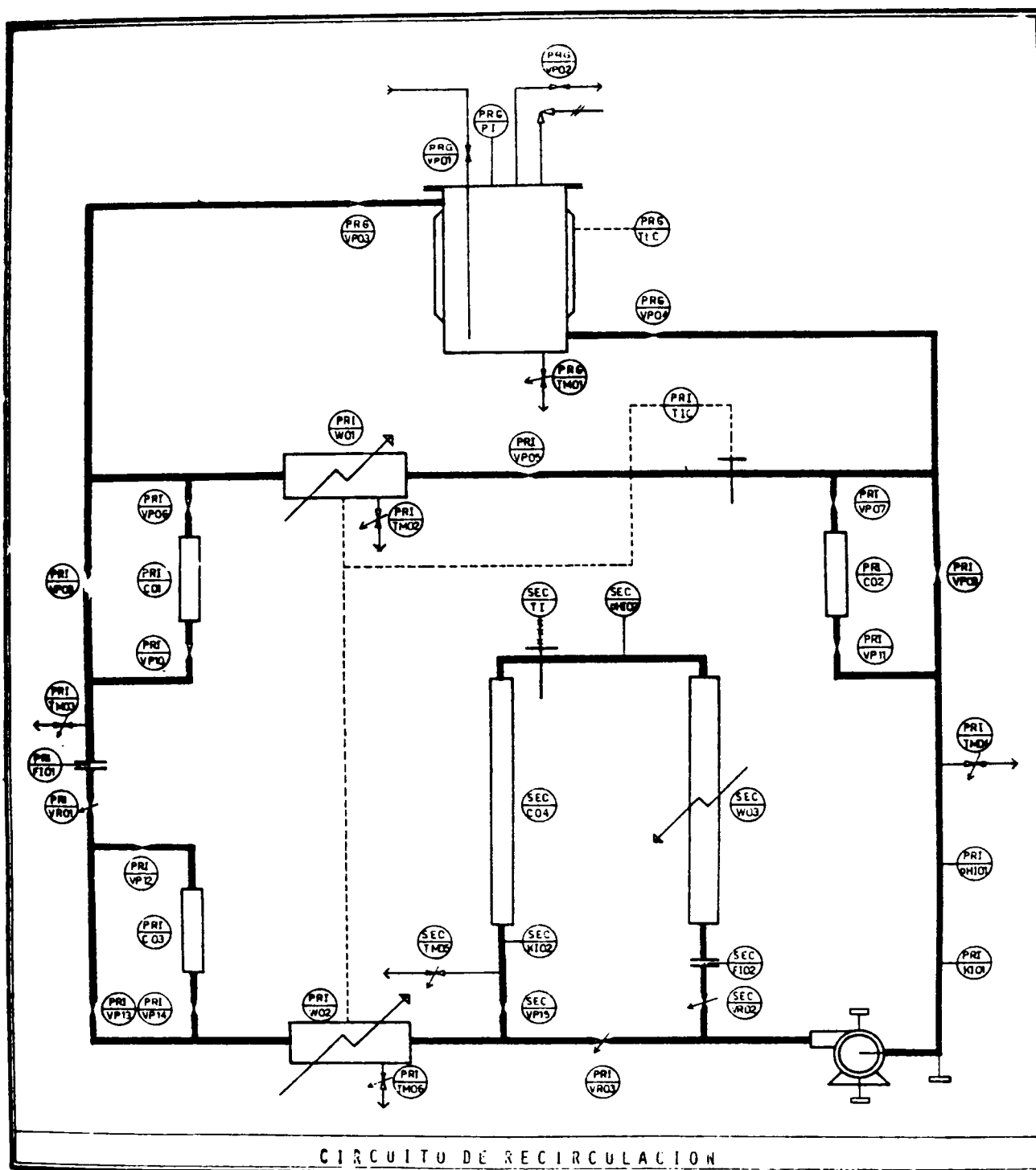
A) Area de preparación de soluciones descontaminantes y de regulación de volumen:

Este área tiene como función preparar y acondicionar la solución que luego circulará durante la realización de los diferentes ensayos.

También tiene la misión de regular el volumen, es decir, reponer fluído al circuito para compensar el que se extrae por toma-muestras, como así también absorber toda variación del volumen debida a cambios de temperatura. Esta parte del circuito está compuesta por un recipiente de preparación de soluciones descontaminantes y los tramos de cañería de entrada y salida al mismo, según puede verse en la Figura.

El recipiente cuenta con las siguientes facilidades:

- I) Sistema de calefacción eléctrica, tipo zuncho de 800 watts comandado mediante interruptor de tiempo (PRG/TtC)
- II) Válvula de seguridad con presión de descarga regulable entre 1/2 y 4 kg/cm².
- III) Indicación de presión (PRG/PI).



IV) Sistema de burbujeo para desgasificación y agitación de las soluciones (PRG/VP01-PRG/VP02)

V) Válvula tomamuestras y drenaje (PRG/TM01).

B) Area de circulación primaria:

Se compone esencialmente de las siguientes facilidades (ver Figura)

I) Sistema de calefacción eléctrico constituido por: 2 zunchos de 800 watts cada uno, que trabajan en paralelo y distribuidos en la parte superior (PRI/W01) e inferior (PRI/W02) del circuito primario para lograr mayor uniformidad de temperatura.

Control automático de temperatura compuesto por un termostato digital y termorresistencia de platino (PRI/TIC).

II) Portacupones (PRI/C01; PRI/C02; PRI/C03) formado por: tubo de vidrio que permite la observación del ensayo en forma continua, cerrado en sus extremos por las correspondientes bridas, en las cuales la hermeticidad se logra mediante anillos en "O".

III) Bomba de circulación de 1/2 CV de potencia: construida con sellos mecánicos para garantizar estanqueidad.

IV) Medición de caudal mediante flotámetro de área variable (PRI/FI01).

V) Válvulas tomamuestras y drenaje (PRI/TM02; PRI/TM03; PRI/TM04; PRI/TM06).

VI) Derivaciones (PRI/VP08; PRI/VP09; PRI/VP13) sobre los portacupones para que la solución ensayada se ponga en contacto con el material en estudio recién cuando se han alcanzado las condiciones estacionarias requeridas.

VII) Indicación de pH (PRI/pHI02).

VIII) Indicación de conductividad eléctrica (PRI/KI01).

C) Area de circulación secundaria:

En este área tiene lugar la regeneración de la solución ensayada mediante el uso de resinas, y además el estudio del comportamiento de éstas, tanto desde el punto de vista de su capacidad de retención como de su degradación.

Como puede verse en la Figura, está compuesta por las siguientes facilidades:

- I) Lecho de resina (SEC/CO4), de construcción similar a los portacupones.
- II) Refrigerante de doble tubo (SEC/WO3), cuya misión es mantener la temperatura de entrada al lecho de resinas en niveles compatibles con las especificaciones de trabajo del mismo.
- III) Indicación de temperatura (SEC/T1), compuesto por sensor de carga fluída y panel indicador.
- IV) Medición de caudal mediante flotámetro de área variable (SEC/FI02).
- V) Válvula de tomamuestras y drenaje (SEC/TM05).
- VI) Indicación de pH (SEC/pHI02).
- VII) Indicación de conductividad eléctrica (SEC/KI02).

Regímenes de flujo

Mediante las válvulas PRI/VR01-VR02-VR03 se puede efectuar la regulación del caudal, tanto del circuito primario como del secundario. Para efectuar esta regulación se fijan los siguientes criterios:

a) Circuito primario. El régimen de flujo debe asegurar la turbulencia en todas las secciones, para evitar la existencia de zonas estancas y la deposición de partículas. Se fija en consecuencia un número de Reynolds mínimo $Re = 3000$ en cualquier zona del circuito. Teniendo en cuenta que la zona de los calefactores es la limitante, se tiene que el caudal mínimo de operación deberá ser:

$$Q = 2.29 \text{ l/min.}$$

Para cumplir con esta condición, y de acuerdo a trabajos anteriores⁵, se fija como caudal nominal

$$Q_{\text{nominal}} = 5 \text{ l/min}$$

b) Circuito secundario. El régimen de flujo queda determinado por las características del lecho de resinas mediante la correlación siguiente:

$$Q_{\text{máximo}} = v_L \cdot E.S$$

donde:

E = porosidad

S = sección libre

v_L = velocidad lineal óptima

resultando:

$$Q_{\text{máximo}} = 0.5 \text{ l/min}$$

Es decir que para asegurar un eficiente trabajo de las resinas el caudal no debe superar este valor. En base a trabajos ya realizados se fija como caudal nominal

$$Q = 0.1 \text{ l/min}$$

siendo este valor la 1/50 parte del caudal nominal del circuito primario.

Aplicaciones

Se describen brevemente algunos de los modos de operación:

Descontaminación por procedimiento suave en presencia de superficies de acero al carbón.

En este caso se coloca en PRI/CO_3 una lámina de acero al carbón preoxidada en autoclave, y de tamaño tal que reproduzca la relación superficie a volumen del sistema real. Esta precaución es esencial para la evaluación realista del sistema de limpieza. Las probetas del material a ensayar se colocan en PRI/CO_1 y/o CO_2 . En caso de ensayos con cupones activos se adosa adecuadamente un detector debidamente colimado conectado a un multicanal Canberra Serie 500. En todos los casos se determina al cabo de cada ciclo de ensayo la magnitud del ataque generalizado y localizado de los cupones.

Evaluación de sistemas de limpieza.

Se trabaja en condiciones exigidas de relación (superficie de acero al carbón)/(volumen total). Se realiza un monitoreo continuo de pH a la entrada (SEC/pH12) y a la salida (sobre muestras de SEC/TMO5); y análogos

controles de conductividad en SEC/KI2. En las muestras SEC/TMO5 se moni-
torea también hierro total⁶ y ácidos carboxílicos⁷. El sistema permi-
te estudiar las consecuencias de excursiones químicas y térmicas, y en
particular determinar el "break-through point" de cobalto, parámetro
límite esencial de los procesos de descontaminación.

La versatilidad del sistema permite otros estudios análogos (enun-
ciados en la Introducción), y el equipo se constituye en una importante
herramienta de diseño de los procesos DQR.

- 1.- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., Patente Argentina N° 227.255 (1982).
- 2.- Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Marino-
vich, H., XII Reunión Científica de la Asociación Argentina de
Tecnología Nuclear, Buenos Aires (1984)
- 3.- Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Baumgart-
ner, E. y Mijalchik, M., XI Reunión Científica de la Asociación Argen-
tina de Tecnología Nuclear (1983).
- 4.- Baumgartner, E. y Torok, J., Proceedings of the International Meeting
on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls, Canadá
(1982).
- 5.- Baumgartner, E. y Blesa, M.A., X Reunión Científica de la Asociación
Argentina de Tecnología Nuclear, Bahía Blanca, (1981)
- 6.- Alí, S. y Liberman S.J. IN-QR-C17, (1981).
- 7.- Reartes, G., Liberman S.J. y Blesa, M.A., XVI Congreso Argentino de
Química, Córdoba (1982).

52. CONCENTRACION RESIDUOS DE DESCONTAMINACION QUIMICA CON CITROX

A. Iglesias y R. Fernández Prini.

Introducción

La solución remanente de "CITROX" utilizada en un proceso de descontaminación, posee un volumen y una actividad considerable. Dicha actividad proviene principalmente del ^{60}Co , que se encuentra en la solución formando un complejo con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), lo cual dificulta su separación.

El propósito de este trabajo es ofrecer un procedimiento para sortear esta dificultad, utilizando las posibilidades de algunos reactivos orgánicos.

Un primer ataque del problema consistió en seguir los lineamientos de Welcher¹, desplazando el cobalto del complejo mediante la adición de una solución de calcio, en un medio fuertemente alcalino, acción ésta que tiene su justificación en la variación del valor de la constante de estabilidad de los complejos con el pH², como se puede ver en la Tabla 1.

TABLA 1
Log. K para distintos pH's

Elemento pH	3	5	7	9	11	13
$\text{Co}^{\text{II}}/\text{EDTA}$	5.9	9.8	12.9	14.9	13.0	8.6
$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{EDTA}$	3.8	7.8	11.0	12.9	12.7	10.8
$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{EDTA}$	14.0	14.9	14.2	13.7	—	—
$\text{Ca}^{\text{II}}/\text{EDTA}$	—	4.2	7.3	9.4	10.6	10.7

La otra posibilidad explorada fue la precipitación directa, mediante un reactivo orgánico: la sal del amonio del pirrolidin carbo-ditionato (APDC)(3-5) a diversos valores de pH.

Determinaciones experimentales

Para obtener una solución de características similares a las producidas durante las descontaminaciones, se solubilizó parte del "crud" retenido en un filtro de celulosa, en 500 cm³ de solución de citrox a temperaturas comprendidas entre 80 y 85 °C por espacio de dos horas. Filtrándose posteriormente a través de papel de 0,45 m, la solución resultante se dividió en 5 partes que fueron tratadas como se detalla a continuación (ver Tabla 2).

TABLA 2

Solución	Contenido	Actividad remanente en solución cuentas/minutos ³ sobre muestras de 2 cm
		(promedio)
A	100 cm ³ de Citrox Activo original	29.000
B	100 cm ³ de Citrox + 4gr. de CaCl ₂ + NaOH hasta pH 13 + 5 cm ³ de APDC 0,1 M.	2.000
C	100 cm ³ de Citrox + NaOH hasta pH 13 filtrado (0.45 m)	15.000
D	100 cm ³ de Citrox NaOH hasta pH 5 + 5 cm ³ de sol.APDC(0.1M) filtrado (0.45 m)	3.000
E	100 ml de Citrox + NaOH hasta pH 8 + 5 ml de sol.APDC(0.1M)filtrado(0.45 m)	3.100

Estas experiencias fueron realizadas en el laboratorio Radioquímico de la C.N.A. I.

Conclusiones

Teniendo en cuenta que estas experiencias representan, tal vez la forma más sencilla de separación, pues involucran sólo una operación de adición de reactivos líquidos y una filtración, la reducción de la actividad en un factor entre 10 y 15 aproximadamente, puede resultar de interés.

- 1.- Welcher, F.J., The Analytical uses of Ethylenediaminetetraacetic. Ed. D. Van Nostrand 1958 p. 269
- 2.- Kolthoff, Sandell, Mehlan, Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, Ed. Macmillan Co. 1969 p. 1150.
- 3.- Malessa, H. y Schoffmann, E., Microchim Acta 1, 187 (1955).
- 4.- Koirtyohann, S.R., J.W. Wen Anal. Chem. 45, 1986 (1973).
- 5.- Kinrade, J. y Van Loon, J.C., Anal. Chem. 46, 1984 (1974).

53. DESCONTAMINACIÓN Y DECAPADO DE LOS PISTONES DE IMPULSION DE BOMBAS TA.

A. Iglesias, R. Fernández Prini, R. Garay Nebia^{*} y J. Helzel García.

Introducción

Las bombas del sistema TA uno de los más importantes auxiliares del sistema primario de refrigeración de la CNA I, operan mediante tres pistones de impulsión. Estos pistones son de acero inoxidable DIN 1.4540 y están recubiertos con sesquióxido de cromo para conferirles mayor dureza superficial y mínima rugosidad. Debido a causas no bien determinadas, los pistones han sufrido desprendimiento de parte del recubrimiento, lo cual trae aparejado daños a bujes y empaquetaduras. Dado que en el período de trabajo de la Central se han cambiado cerca de 30 pistones y teniendo en cuenta su costo (20.000DM), se ha estudiado la posibilidad de restituirle la capa superficial.

Para ello es menester eliminar la capa superficial dañada y descontaminar el material en su totalidad, para poder procesarlo en establecimientos fuera de la Central.

Experimental

Sobre dos de los pistones dañados se realizan ensayos de descontaminación electroquímica, con la finalidad de evaluar sus posibilidades como primera etapa en el proceso de recuperación del material. Debido a que la aplicación de la capa de óxido se realiza a elevadas temperaturas, el producto resultante está descrito en la literatura como extremadamente inerte químicamente¹. El proceso de recubrimiento se completa con un sellado con resina epoxi, con la finalidad de reducir la porosidad.

*.- Central Nuclear Atucha I - CNEA -

Teniendo en cuenta que un requisito fundamental del método electroquímico es la continuidad eléctrica a través de las faces del sistema, los primeros ensayos fueron orientados a medir la resistencia eléctrica entre el metal base y el contraelectrodo. Utilizando una pequeña placa de acero inoxidable con un área de 10 cm^2 como cátodo separada del pistón por un paño impregnado en la solución de electrolitos a utilizar, y aplicando diversas tensiones se pudo realizar una estimación del valor resistencia eléctrica, que en la Tabla 1 se compara con otros sistemas para dar una idea de su magnitud. Que el recubrimiento resultara relativamente buen conductor eléctrico, posibilitó la implementación de una descontaminación de un pistón en su totalidad para lo cual se construyó en la CNA I un recipiente de acero inoxidable, de forma cilíndrica con un diámetro interno 10 milímetros mayor que el diámetro del pistón. Mediante una bomba peristáltica se hizo circular la solución de electrolitos, formulada en base a complejantes del tipo EDTA y ácidos orgánicos, durante toda la experiencia. La densidad de corriente aplicada fue de 40 mA/cm^2 , durante 4 horas.

El elevado factor de descontaminación obtenido y la baja contaminación superficial residual ($2 \times 10^{-5}\text{ }\mu\text{Ci/cm}^2$), permitieron su manipulación posterior sin dificultades al mismo tiempo que fue eliminada la capa de óxido

TABLA 1

Conductor	10^{-5}	Ω	cm
Aislador	10^{17}	Ω	cm
Semiconductor	100	Ω	cm
Pistón	600	Ω	cm
Solución	100	Ω	cm

- 1.- Pourbaix, M., Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars (1963).

54. ELIMINACION ELECTROQUIMICA DE OXIDOS FORMADOS HIDROTERMICAMENTE SOBRE ACEROS INOXIDABLES.

A. Iglesias, R. Fernández Prini y A. Salvador.

Introducción

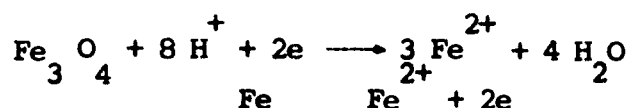
Los estudios realizados sobre óxidos crecidos en condiciones hidrotérmicas sobre aceros inoxidables, señalan la presencia de dos capas, una interna con abundancia de sesquióxido de cromo (Cr_2O_3) y una externa donde predomina en condiciones reductoras magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3) en condiciones oxidantes.

Los procesos de descontaminación deben cumplir con la condición de disolver las mencionadas capas de óxidos, causando el menor daño posible al metal base. La dificultad estriba en la marcada diferencia que existe entre los óxidos, en cuanto a su disolución se refiere, el Cr_2O_3 sigue un mecanismo oxidativo, para dar la especie soluble cromato, mientras que en el caso de la magnetita se verifica un mecanismo reductivo.

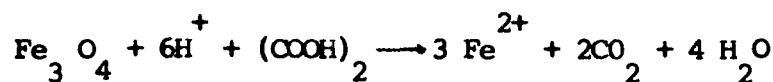
Esta diferencia lleva a la formulación de procesos de descontaminación química, en dos etapas como es el caso del sistema AP + CitroX.

Un análisis de los diagramas de Pourbaix⁴, que predicen cuales son las especies termodinámicamente estables, en función del pH y potencial eléctrico aplicado, Figuras 1, 2 y 3, juntamente con las determinaciones cinéticas de densidad de corriente en función del potencial eléctrico, en medio ácido Figura 4, señalan que la aplicación de un potencial a un metal recubierto con una capa de óxido, inmerso en una solución de un electrolito, es una alternativa válida para llevar a cabo la oxidación del Cr_2O_3 , permitiendo que simultáneamente un agente químico adecuado lleve a cabo la reducción de la magnetita. Como se puede apreciar en la Figura 4, a partir de un potencial de 0,9 voltios respecto del electrodo de Calomel, tomado como referencia ocurre una efectiva disolución del Cr_2O_3 , como de los óxidos de níquel.

La disolución reductiva de la magnetita tiene lugar asistida por otra reacción; así cuando se encuentra en contacto con hierro y en presencia de soluciones de citrato tiene lugar la reacción:



También se verifica la reducción en presencia de ácido oxálico:



Lo expuesto sugiere que la aplicación de un potencial en un medio como los mencionado, capaces de disolver la magnetita puede lograr una efectiva remoción de óxidos.

La velocidad de disolución de magnetita es fuertemente incrementada por la presencia de iones ferrosos ya sean agregados o autogenerados,⁵ lo cual está en concordancia con los tiempos de reacción encontrados en nuestras experiencias. Ante la variedad de medios electrolíticos donde realizar experiencias, se optó por una combinación de ácidos dicarboxílicos y complejantes como el EDTA, debido a que forman parte de las formulaciones de descontaminación que se utilizan habitualmente, aún a temperaturas mayores.

Experimental

Nuestros ensayos de laboratorio consistieron en someter a un potencial anódico determinado, a cupones de aceros AISI 304, 316, 321 y 347 previamente oxidados en autoclave a 220 °C, durante 20 días en condiciones reductoras, mediante un potencióstato electrónico L y P, registrándose la corriente generada.

Estas determinaciones permitieron establecer que para los aceros examinados la disolución se torna significativa, por sobre los 900 mv versus el electrodo de calomel saturado.

Las experiencias realizadas a varios potenciales son resumidas en la Tabla 1, donde se han consignado las variaciones de peso, con las cuales se evaluó el ataque al metal base, estimándose que la disminución de espesor es $0,1\mu\text{m}$, valor similar al encontrado en los ciclos de descontaminación química

Este daño también fue evaluado por microscopía electrónica de barrido, la que revela que trabajando a potenciales del orden de los 900 milivoltios, la superficie se manifiesta cubierta de una capa de óxido similar a la original. Si el potencial de trabajo se eleva por sobre los 1300 mv, se observó sobre algunos cupones desprendimiento de granos de la superficie metálica.

Debido al recambio de partes de la tubería del circuito QM en la CNA I, se tuvo la posibilidad de trabajar sobre óxidos activos, crecidos en condiciones de operación, durante un período de tiempo considerable.

La operación de descontaminación electroquímica se efectuó con un sencillo equipo de corriente continua variable, utilizando un contra-electrodo de acero inoxidable AISI 316. La composición de las soluciones utilizadas fue similar a la formulación de Citro²x, la densidad de corriente aplicada fue variada entre 20 y 40 mA/cm².

Para determinar el tiempo de aplicación del tratamiento, se implementó un dispositivo basado en la diferencia de reflectancia, entre una superficie cubierta con óxido y sin el, mediante un circuito electrónico consistente en una lámpara y un fototransistor que detecta las variaciones de la luz reflejada. El contraelectrodo fue desplazado a lo largo del trozo de tubo, dejándolo aproximadamente 10 minutos en cada posición, concluida la última zona se efectuó un lavado a presión. Tanto por su aspecto y coloración, como por los detalles del maquinado original, que aparecen luego de la operación de descontaminación, puede estimarse como total la recuperación del material tratado.

Conclusiones

Trabajando a potencial controlado, en los medios electrolíticos estudiados, se produce la disolución electroquímica de óxidos causando al material de base un daño comparable a un método químico.

El elevado factor de descontaminación (3300) alcanzado en la experiencia con el trozo de tubería QM, la facilidad de trabajar a temperatura ambiente y el hecho de que el proceso electroquímico puede ser detenido en el momento que se lo crea apropiado, hacen de esta metodología una alternativa sumamente importante.

- 1.- Olmedo, A.M., Villegas, M., Fernández Prini, R. y Maroto, A.J.G.,
Proc. of Inter American Confer Materials Tech. Mexico p. 27 (1981).
- 2.- Sato, M., "Passivity of Metals" Ed. R.P. Frankenthal, J. Kruger, The
Electro Chem soc. p. 28 (1978).
- 3.- Shoesmith, D.W., Lee, W. y Owen, D.G., Power Industry Reserch
1,253,(1981).
- 4.- Pourbaix, M., Atlas D'Equilibres Electrochimiques. Gauthier-Villars
(1963).
- 5.- Okamoto, G., Proceed.of the Fifth Int. Congr. on Metallic Corrosion,
p.8 (1972).
- 6.- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G., Proceed of the International Joint
Meeting ANS-CNA on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara
Falls, Canada. (1982).

TABLA 1

Cupón	Peso pulido gs.	P.oxidado gs.	P.descontaminado gs.	Pérdida de espesor (micrones)	Condiciones
A105	2,824349	2,824425	2,823772	0,10	920mv, 1min. Citrox
A108	3,004373	3,004528	3,002816	0,25	950mv, 5min. Citrox
A118	3,030200	3,030330	3,029319	0,12	1000mv, 1min. Citrox
A103	2,885777	2,885894	2,885452	0,15	920mv, EDTA+Oxálico, 1min.
R101	2,147022	2,147090	2,146479	0,02	990mv Citrox, 30 seg.
C109	1,638213	1,638304	1,637479	0,11	900mv, EDTA Oxálico, 1min.
C113	1,565380	1,565400	1,564972	0,08	1300mv, 1min. EDTA+Cítrico
D104	2,285041	2,285205	2,284263	0,08	1300mv, 1min. EDTA+Cítrico
D110	2,004935	2,005026	2,003479	0,19	1100mv, 3min. EDTA+Oxálico
D114	2,526448	2,526586	2,525380	0,17	1000mv, 5min. EDTA+Oxálico
D115	2,500000	2,500018	2,498558	0,25	1300mv, 5min. Citrox

A) Acero AISI 304 B) AISI 316 C) AISI 321 D) AISI 347.

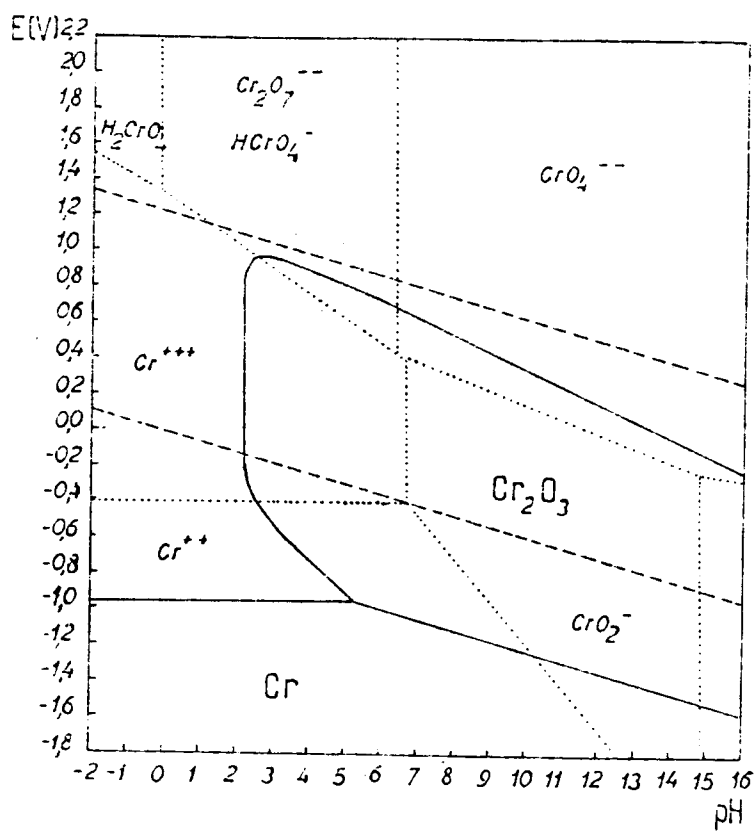


FIGURA 1

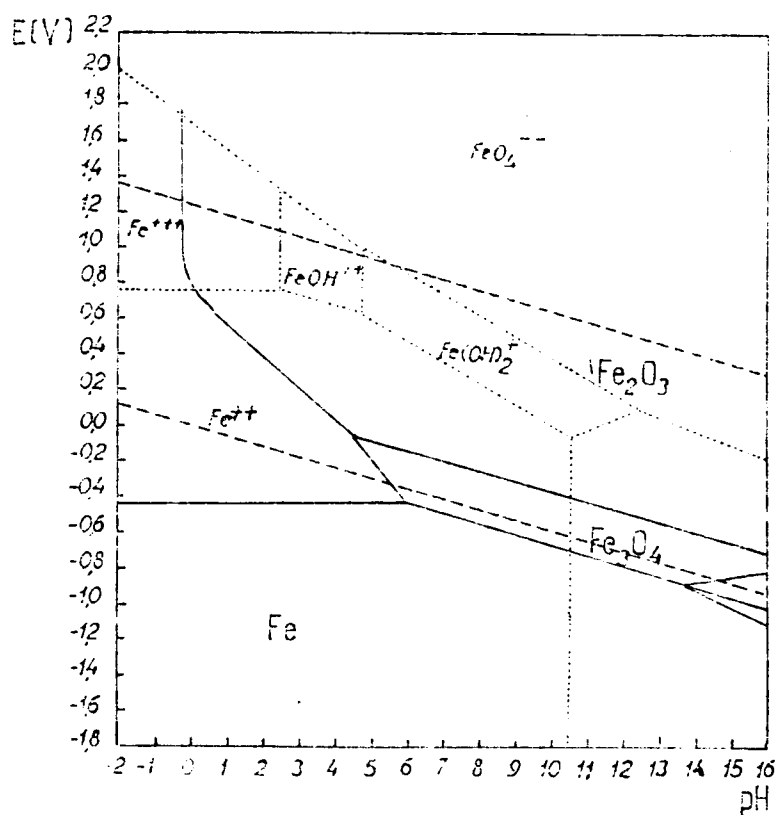
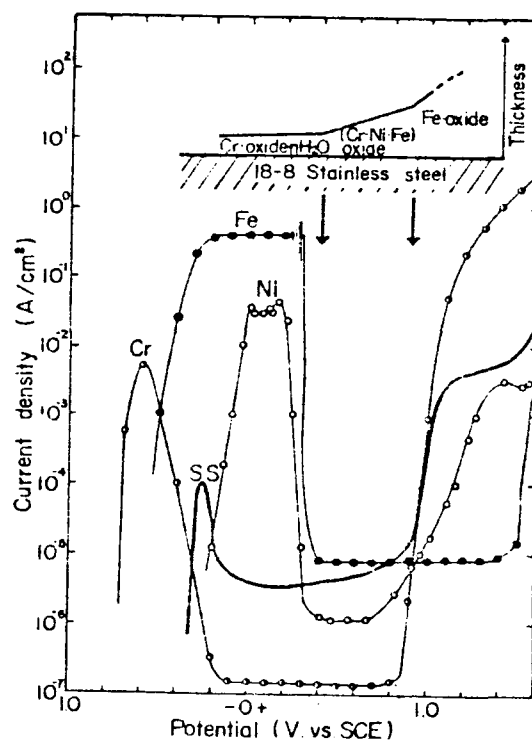
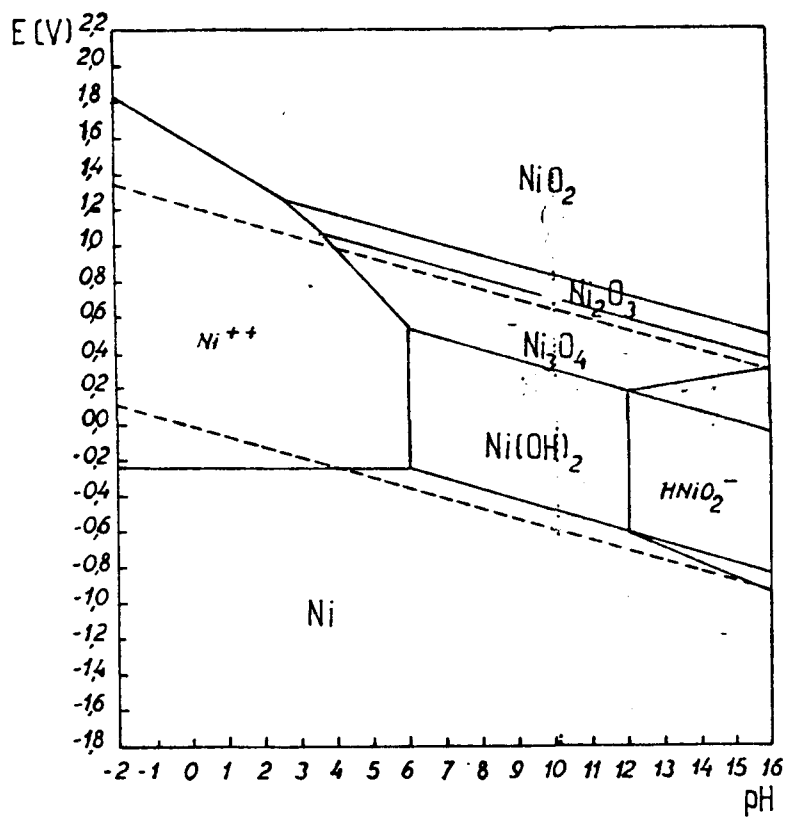


FIGURA 2

FIGURA 3



55. IMPORTANCIA DE LAS INCLUSIONES NO METÁLICAS DURANTE LA DESCONTAMINACIÓN DE ACEROS AUSTENÍTICOS.

M. Villegas*, A. María Olmedo y E. Rodríguez**

Los materiales de componentes y circuitos de centrales nucleares están recubiertos de finas capas protectoras de óxidos, crecidos in situ, cuyas características dependen tanto del material base como del medio en el cual crecen¹. A estos films se incorporan, en el circuito primario, productos de corrosión activados y, para eliminar esta radioactividad, se implementa la descontaminación del sistema, disolviendo el óxido superficial².

En los métodos químicos de descontaminación, el ataque por corrosión generalizada de los aceros austeníticos no es significativo^{3,4}. La posibilidad del ataque localizado, implica necesariamente considerar la importancia del espesor de la capa de óxido, la calidad del mismo, las inclusiones no metálicas, la composición del material y otros factores.

Este trabajo describe el efecto del tratamiento AP-Citrox convencional sobre el metal base, en los aceros AISI 347, 321, 316 y 304. Los materiales se estudiaron mediante MEB.

Luego de un revelado con bromo-metanol se hizo un estudio semi cuantitativo de la composición de las inclusiones con una microsonda EDAX.

El tratamiento de descontaminación utilizado ha sido anteriormente descrito⁴.

La pérdida del material base producida por corrosión generalizada, medida por la pérdida de peso, representaría un espesor menor que 10^{-2} μm ³. Este valor no da información acerca del posible daño por ata-

* Departamento Prospectiva y Estudios Especiales-CNEA.

** Departamento Materiales-CNEA.

que localizado y por ello se estudia si en soluciones de descontaminación, las inclusiones del material se comportan como sitios de iniciación de corrosión localizada; tal como se ha verificado en otros medios, en particular en presencia de cloruros⁵.

El grupo mas común de las inclusiones no metálicas en los aceros son los sulfuros. Estas inclusiones, en especial las mixtas sulfuro-óxido⁶, son los sitios mas favorables para la nucleación de picado en los aceros de origen comercial. En los aceros inoxidables, dado que los sulfuros son semi⁷ conductores electrónicos, pueden polarizarse al potencial de las probetas. Datos termodinámicos permiten calcular que el MnS no puede existir a potenciales mayores que -100 mV_H y, puesto que el potencial de una superficie de acero inoxidable en el medio empleado es considerablemente mayor, las partículas de MnS tienden a disolverse.

Los valores experimentales, medidos electroquímicamente durante la etapa oxidativa del tratamiento de descontaminación, son mayores que 400 mV_H (8). De los datos que anteceden se deduce que, en este medio, estas inclusiones son pasibles de disolución. Al pasar a la etapa reductora, los valores del potencial de reposo están entre 250 y 300 mV_H (8). Esto indicaría que el proceso de disolución de las inclusiones puede continuar en este medio. Las observaciones por MEB de las probetas tratadas con soluciones descontaminantes, muestran que, efectivamente estas inclusiones se disuelven preferencialmente. Este ataque es ya claramente visible en la etapa oxidante.

En los aceros estabilizados con Ti y Nb se encuentran además otras inclusiones complejas. El Ti forma carbosulfuros, frecuentemente asociados a carbonitruros de Ti de composición variable. El presente trabajo demuestra que, ya en la etapa oxidativa del tratamiento, los carbonitruros de Ti también son afectados y que el Nb juega un rol similar. Este estudio continúa en la actualidad analizando como se modifica el ataque a las inclusiones en función de las características del óxido protector crecido durante el pretratamiento hidrotérmico.

- 1.- Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Fernández Prini, R. y Maroto, A.J.G., Proc. Int. Conf. on Materials Technology, México, p. 27 (1981).
- 2.- Gautsch, O., Lanza, F., Weisberger, P., EUR 6422 EN (1979).
- 3.- Villegas, M. y Olmedo, A.M., Interno DQR (1983).
- 4.- Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Baumgartner, E.C. y Mijalchik, M., XI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires (1983).
- 5.- Szklarska-Smialowska, Z., Proc. 7th Int. Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro p. 526 (1978).
- 6.- Szklarska-Smialowska, Z., Lunarska, E., Werkstoffe und Corrosion 32, 478-485 (1981).
- 7.- Eklund, G.S., J. Electrochem. Soc. 121, 467 (1974).
- 8.- Iglesias, A., Gómez, D., Villegas, M., Fernández Prini, R., XI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos aires (1983).

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

El estudio de la estabilidad de los complejos de Cu(II) - ácido oxálico - bencidina (Bz) en medio acuoso es de gran interés para Química de Reactores por su utilización en procedimientos de descontaminación química enérgica de los aceros del refrigerante y moderador de las centrales nucleares.

En un trabajo anterior¹ se describieron procesos para valorar ácido oxálico con especial énfasis en la determinación espectrofotométrica del complejo que forma con Cu(II) y Bz que presenta coeficientes de extinción elevados ($24.900 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y que proporciona un método sumamente ventajoso para ser utilizado como control en planta durante la descontaminación.

Como estudio previo a la estabilidad de dichos complejos, fue necesario determinar las constantes de acidez de la bencidina en agua a fuerza iónica constante, por existir cierta discrepancia en los valores dados por la bibliografía^{2,3}.

Experimental

Todas las drogas utilizadas fueron de grado analítico y las soluciones se prepararon con agua bidestilada.

Se realizaron titulaciones potenciométricas de soluciones acuosas de bencidina con ácido nítrico a fuerza iónica constante utilizando un titulador automático Metrohm modelo 636 que permitió modificar los volúmenes agregados a medida que progresaba la titulación.

Las experiencias se realizaron a 25°C con soluciones desoxigenadas con nitrógeno y agitación utilizando 50 ml de Bz $1,001 \times 10^{-3} \text{ M}$ y HNO_3

0,012M, ambos en NaNO_3 0,1M. No fue posible utilizar concentraciones superiores de bencidina debido a su escasa solubilidad.

Se determinaron los espectros de absorción de soluciones de Bz en NaNO_3 0,1M acidificadas con H_2SO_4 en función del pH con un espectrofotómetro Zeiss DM-4 a longitudes de onda entre 240 y 330 nm, en el rango de concentraciones de Bz de 10^{-4} a 10^{-5} M utilizando celdas de 0,5 o 1 cm de camino óptico y NaNO_3 0,1M como referencia.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las titulaciones potenciométricas de la Bz 10^{-3} M con HNO_3 0,012M. Se puede observar la ausencia de un escalón de pH con el agregado de ácido lo que evidencia que las constantes de acidez de la Bz se encuentran próximas entre sí, tampoco se observa un punto final neto como consecuencia de las condiciones experimentales utilizadas.

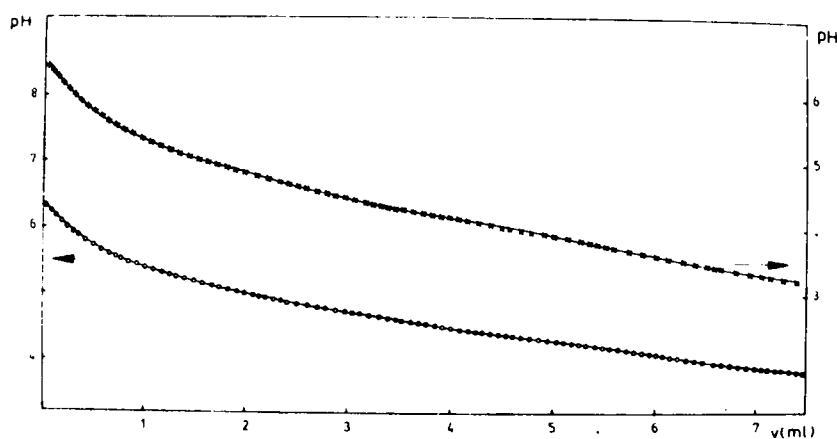


Figura 1.- Titulaciones potenciométricas de 50 ml bencidina 10^{-3} M con HNO_3 0.012M.

El cálculo de las constantes se realizó considerando los siguientes equilibrios:



$$K_1 = \frac{(B_z H_z^+)(H^+)}{(B_z H_z^{2+})} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{(B_z)(H^+)}{(B_z H_z^+)} \quad (4)$$

y los balances másicos para B_z y para H^+ :

$$C_o = \frac{((B_z) + (B_z H_z^+) + (B_z H_z^{2+})) \cdot (v_a + v_o)}{v_o} \quad (5)$$

$$(H^+) = \frac{C_o v_a - (B_z H_z^+) (v_a + v_o) - 2(B_z H_z^{2+})(v_a + v_o)}{v_a + v_o} \quad (6)$$

donde C_o , c_o y v_a , v_o son las concentraciones iniciales y los volúmenes de B_z y ácido respectivamente.

Del reemplazo de las ecs. (3) y (4) en la ec. (5) se obtiene la expresión de las concentraciones de equilibrio:

$$(B_z) = \frac{C_o v_o}{(v_a + v_o) (1 + (H^+)/K_2 + (H^+)^2 / (K_1 K_2))} \quad (7)$$

$$(B_z H_z^+) = \frac{C_o v_o (H^+)}{(v_a + v_o) K_2 (1 + (H^+)/K_2 + (H^+)^2 / (K_1 K_2))} \quad (8)$$

$$(B H^{2+}) = \frac{c_{O O} v (H^+)^2}{(v + v_{O O}) K_1 K_2 (1 + (H^+)/K_2 + (H^+)^2 / (K_1 K_2))} \quad (9)$$

Reemplazando las ecs. (8) y (9) en la ec. (6) y agrupando se obtiene la ec. (10):

$$y = \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{1}{K_2} x \quad (10)$$

donde:

$$y = \frac{c_{O O} v - (v + v_{O O}) (H^+)}{(v + v_{O O}) (H^+) + (2c_{O O} v - c_{O O} v_{O O}) (H^+)^2} \quad (11)$$

$$x = \frac{(v + v_{O O}) (H^+) + (c_{O O} v - c_{O O} v_{O O})}{(v + v_{O O}) (H^+)^2 + (2c_{O O} v - c_{O O} v_{O O}) (H^+)} \quad (12)$$

que puede graficarse utilizando los resultados de las dos titulaciones de la Figura 1 como se muestra en la Figura 2. Se obtuvo $1/K_2$ como pendiente y $1/K_1 K_2$ como ordenada al origen,

$$K_1 = 2,4 \times 10^{-5} \pm 0,3 \times 10^{-5}$$

$$y \quad K_2 = 2,7 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4}$$

valores que coinciden con algunos datos de la bibliografía³.

La Figura 3 muestra la fracción f de cada una de las especies:

$$f = \frac{C_i}{C_O} \quad (13)$$

en función del pH. Se puede observar que la especie monoprotonada está presente a lo sumo un 12,5% a pH 4,12 predominando en todo el rango las otras dos especies.

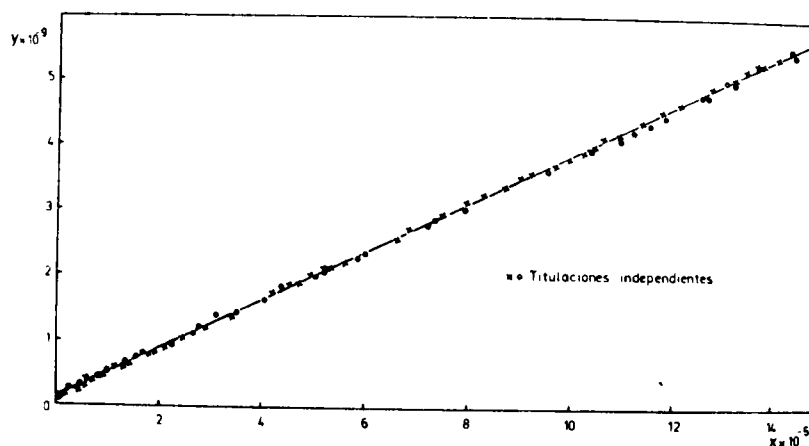


Figura 2.- Cálculo de K_1 y K_2 de acuerdo a las ecs. (10), (11) y (12).

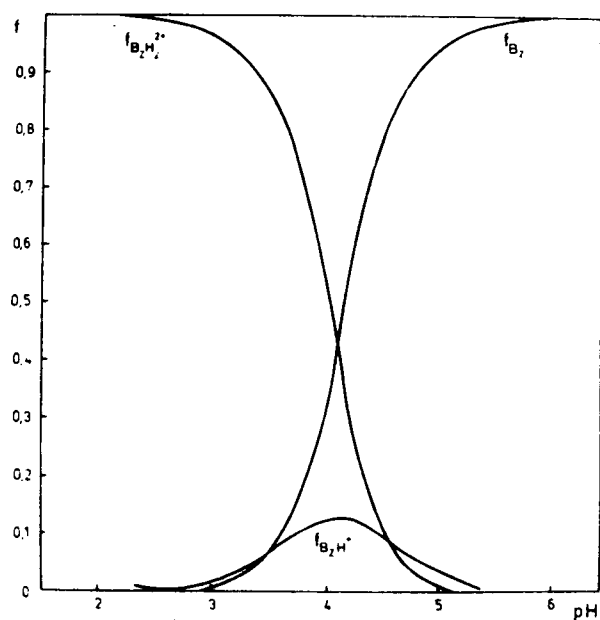


Figura 3.- Fracción de concentración de las especies en función del pH.

La Figura 4 muestra los espectros de absorción de la Bz 10^{-4} M en NaNO_3 0,1 M en celdas de 0,5 cm de camino óptico para diferentes pH. Se puede observar que el máximo a 246 nm a pH 2,28 que corresponde a la especie BzH_2^{2+} se desplaza a 278 nm a pH 12,25, en donde la única especie presente es la Bz libre, absorbancia que coincide dentro del 10% con la bibliografía ^{4,5}. Estos espectros permiten calcular los coeficientes de extinción de ambas especies en función de la longitud de onda.

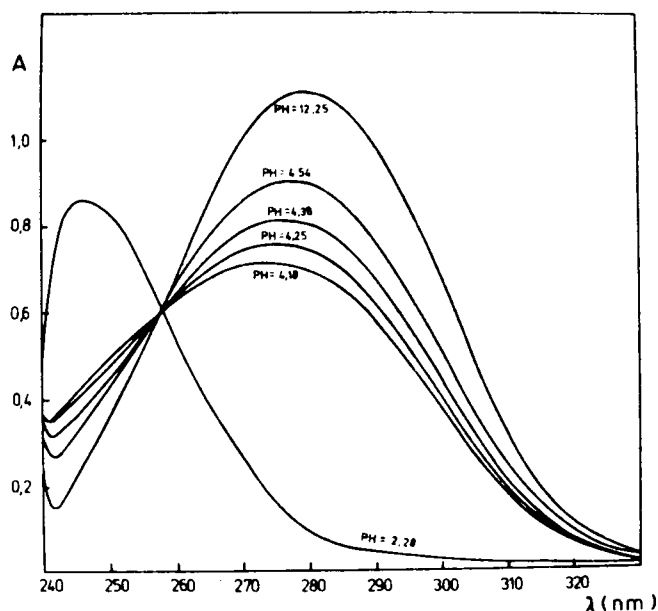


Figura 4.- Espectros de absorción de la bencina 10^{-4} M en NaNO_3 0,1 M en celdas de 0,5 cm.

El corte de las curvas a 258 nm indica la presencia de un punto isosbiástico en donde las tres especies presentes tienen igual coeficiente de extinción = $12.050 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El cálculo del coeficiente de extinción de BzH^+ (ϵ_{BzH^+}) se realizó para cada longitud de onda utilizando los valores de K_1 y K_2 obtenidos por potenciometría, los valores de absorbancia experimentales y los coeficientes de extinción ϵ_{Bz} y $\epsilon_{\text{BzH}_2^{2+}}$ de las especies Bz y BzH_2^{2+} de modo

de minimizar la expresión:

$$A^2 - \sum_i (1 - \epsilon_i c_i)^2 \quad (13)$$

donde l es el camino óptico de la celda.

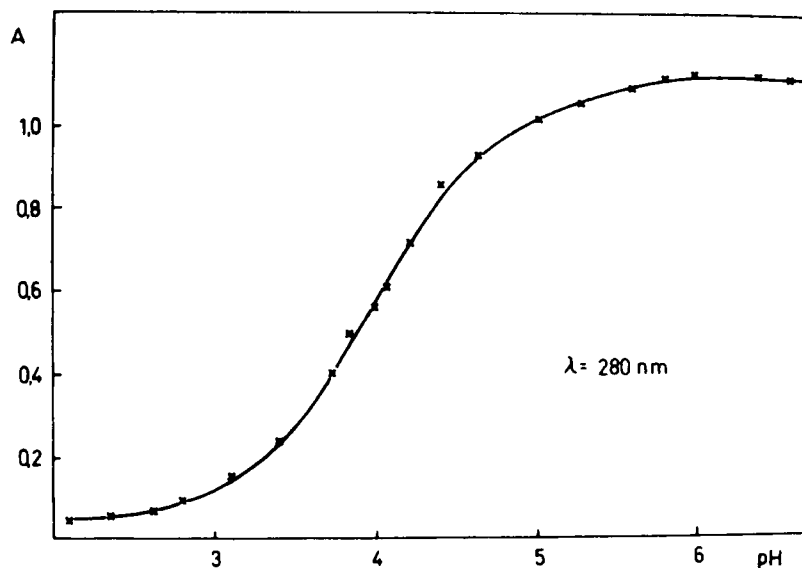


Figura 5.- Absorbancia de soluciones de bencidina 10^{-4} M en función del pH. $\lambda = 280$ nm.

La Figura 5 muestra la absorbancia de soluciones de Bz 10^{-4} M en NaNO_3 0,1 M con celdas de 0,5 cm de camino óptico en función del pH para 280 nm, longitud de onda que corresponde al máximo en la concentración de la especie Bz. La curva fue calculada de acuerdo a la ley de Beer con $\epsilon_{\text{BzH}^+} = 11.200 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 1 obtenido por el método anterior y $\epsilon_{\text{BzH}_2^+}$ y ϵ_{Bz} 620 y 20.190 $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a partir de los espectros a pH 3 y a pH 6 respectivamente, los puntos corresponden a los valores experimentales. Se puede observar que la concordancia es muy buena, con excepción de una pequeña desviación para $3,00 < \text{pH} < 3,8$. Gráficos del tipo de la Figura 5 fueron hechos para otras longitudes de onda, con una concordancia similar, lo que permitió calcular el espectro de la especie monoprotonada que

se muestra en la Figura 6 con sus correspondientes errores.

Se puede observar que la especie monoprotonada presenta el máximo aproximadamente levemente desplazado a longitudes de onda menores (272 nm) que la Bz libre, no pudiéndose lograr mayor precisión como consecuencia de la aproximación de las determinaciones experimentales.

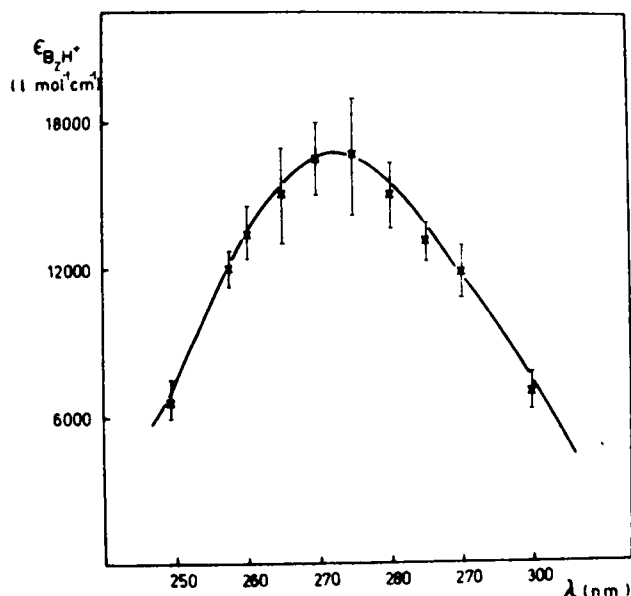


Figura 6.- Coeficiente de extinción de BzH^+ en función de la longitud de onda.

- 1.- Reartes, G.B., Liberman, S.J. y Blesa, M.A., "Control de la concentración de ácido oxálico en procedimientos de descontaminación química de superficies radiactivas" XVI Congreso Argentino de Química. Córdoba, septiembre 1982.
- 2.- Grantham, P.H., Weisburger, E.R. y Weisburger, J.H., J. Org. Chem. 26 1008 (1961).

- 3.-"CRC Handbook of Chemistry and Physics" A. Weast. 61st edición, F. 367-389- (1980).
- 4.- Williamson, B. y Rodebush, W., J.A.C.S. 63, 3018 (1941).
- 5.-Bishop, E. y Hartshorn, L.G., Analys (London 96 1138, 26 (1971).

57. INFLUENCIA DEL RADIO DE PARTICULA EN LA RETENCION DE MAGNETITA EN FILTROS MAGNETICOS Y POR ALTO GRADIENTE DE CAMPO.

S.P. Alí, R. Jimenez Rebagliati y S.J. Liberman.

La necesidad de eliminar de una manera efectiva las partículas en suspensión que están presentes en los sistemas de transporte de calor de las centrales nucleares, y que ocasionan serios inconvenientes en su operación, ha conducido al estudio de sistemas de limpieza alternativos a los ya existentes.

Entre los más eficientes y difundidos se encuentran los filtros magnéticos¹ y de alto gradiente de campo² que permiten operar a altas temperaturas con mínima pérdida de carga.

Estos filtros aprovechan la capacidad de los óxidos suspendidos de ser retenidos por una matriz magnetizable mediante la acción de un campo magnético. La magnitud de dicha retención es fuertemente dependiente del valor del campo magnético aplicado y del tamaño de partícula en suspensión^{1,3,4}

En el presente trabajo, continuando con una serie de estudios destinados a evaluar el comportamiento de los filtros^{5,6}, se ha encarado el análisis de la aplicabilidad de los modelos de filtración para los tamaños de partícula de interés en una central nuclear.

Para ello se han utilizado diversas muestras de magnetita sintética monodispersas de tamaños inferiores a 2 μm y se ha determinado con dos matrices magnetizables su retención en función del campo magnético aplicado.

Experimental

Se estudió un filtro de alto gradiente de campo (HGMS) cuya matriz estaba formada por fibras de acero inoxidable de 25 μm de diámetro y

un filtro magnético (EMF) con matriz de bolitas de acero inoxidable de 3 mm de diámetro, las cuales ya han sido descritos anteriormente^{5,6} y que se colocaron entre los polos de un electroimán CNEA que proporcionaba un campo magnético variable perpendicular al flujo de hasta 2 kOe.

En el HGMS se trabajó con velocidad de fluido de 14 cm/seg producida por un sistema de impulsión neumática y en el EMF⁷ a 12,5 cm/seg con una bomba impulsora según fuera descrito previamente .

Se utilizaron 5 muestras de magnetita, que fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, de las que se obtuvo un diámetro promedio en masa a partir del estudio de su distribución de tamaños, llevado a cabo con un digitalizador Kontron modelo MOP3 de Carl Zeiss, sobre poblaciones que oscilaron entre 230 y 500 partículas.

Los sólidos fueron desmagnetizados antes de la filtración lo mismo que las matrices para evitar efectos de aglomeración magnética y luego suspendidos en agua desionizada. Se trabajó a concentraciones entre 100 y 500 µg/l, se tomaron muestras a la entrada y salida del filtro y se analizó hierro por espectrofotometría con el reactivo TPTZ⁸ .

Cada valor de retención en función del campo es el resultado de promediar entre dos y cinco determinaciones independientes.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las microfotografías de las magnetitas utilizadas con sus correspondientes tamaños.

Se puede observar que en todos los casos la monodispersión de la muestra es buena, si bien la presencia de unas pocas partículas grandes, tipo agregados, produce una incidencia apreciable en el promedio másico de los diámetros.

Para considerar únicamente el efecto de la retención debida al

campo magnético aplicado (R_{mag}), independientemente de la retención que pueda existir por efecto mecánico (R_{mec}), se define:

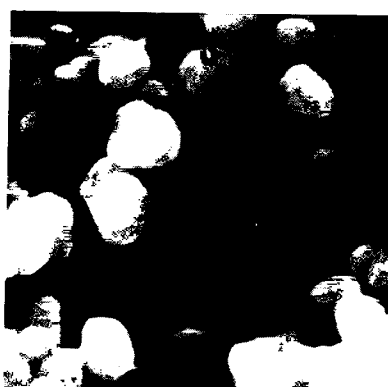
$$R_{mag} = (R - R_{mec}) / (1 - R_{mec})$$

donde:

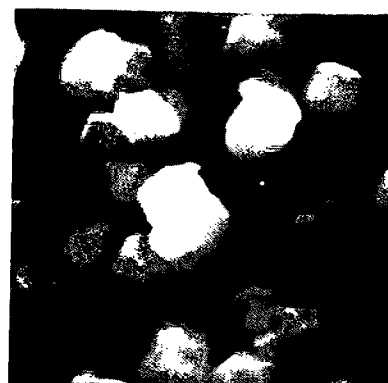
$$R = (c_e - c_s) / c_e$$



a) $d=0,4\mu m. l\mu m=1,72cm$



b) $d=0,5\mu m. l\mu m=1,87cm$



c) $d=0,6\mu m. l\mu m=1,72cm$



d) $d=0,9\mu m. l\mu m=0,88cm$



e) $d=1,8\mu m. l\mu m=0,48cm$

Figura 1 Microfotografías de Fe_3O_4

En el caso de la matriz de bolitas, la retención mecánica fue nula en todos los óxidos, mientras que para el caso de la matriz de fibras, los valores para cada muestra fueron bastante dispersos, no guardando relación proporcional con el tamaño. Esta falta de reproducibilidad, observada sólo a campo nulo, podría ser una consecuencia de la dificultad de lograr en todos los casos una desmagnetización total de la matriz. Por esa razón se optó por tomar $R_{mec} = 10\%$ que es el promedio de las retenciones mecánicas de todas las muestras para dicha matriz. La influencia de considerar R_{mec} como promedio de los valores individuales de cada muestra sólo introduce una pequeña modificación para los valores bajos de R .

En las Figuras 2 y 3 se observan los valores experimentales de retención magnética en función del campo magnético, obtenido para las distintas magnetitas en las matrices de bolitas y fibras respectivamente. Los gráficos también muestran las curvas trazadas suponiendo una relación exponencial como la de la ecuación (1) dada por Watson³ o por Mouskal y Bourns⁹.

$$R_{mag} = 1 - \exp - (K \chi M H b^2 / \eta v r) \quad (1)$$

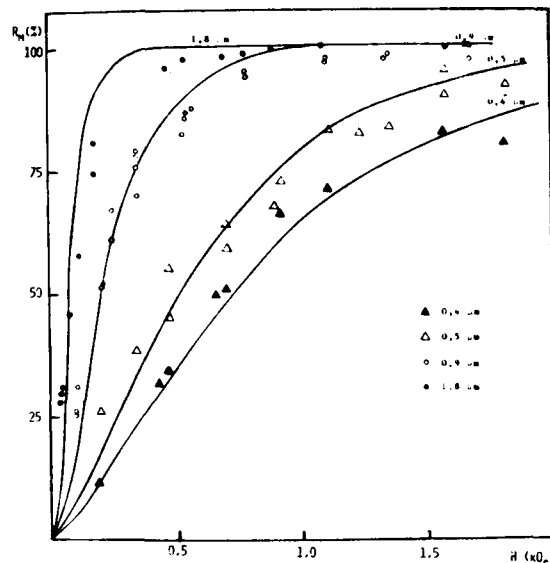


Figura 2.- Retención magnética de suspensiones de Fe_3O_4 , matriz de bolitas

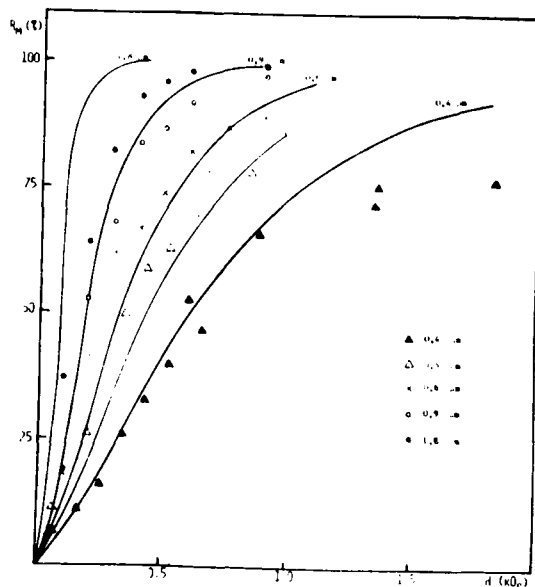


Figura 3.- Retención magnética de suspensiones de Fe_3O_4 , matriz de fibras.

donde:

$K \propto L/r$: constante característica del filtro

L : longitud de la matriz

r : radio de alambre (HGM) o radio de bolitas (EMF)

M : magnetización del material que compone la matriz

H : campo magnético aplicado

η : viscosidad del medio

χ : susceptibilidad volumétrica de las partículas

v : velocidad del fluido a través del filtro

b : radio de las partículas a retener

Las curvas de las Figuras 2 y 3 fueron trazadas asignando $K=450$ y 5,2 para las matrices de bolitas y de fibra respectivamente y los datos de magnetización de saturación de la magnetita¹⁰, susceptibilidades de la magnetita¹¹ y magnetización de la matriz en función del campo¹² de la bibliografía. Los valores de K fueron elegidos de modo de lograr la mejor concordancia posible con los valores experimentales.

Se puede observar que en ambas figuras, dentro del error experimental, la ecuación (1) describe adecuadamente el comportamiento de las dos matrices consideradas con las magnetitas de 0,4, 0,5, 0,6 y 0,9 μ m. La muestra de 1,8 μ m presenta eficiencias inferiores a las de la curva en ambos casos. Este efecto, aparentemente anómalo, podría ser atribuido a una parcial sedimentación de las partículas en el ataque de alimentación, lo que ocasionaría un diámetro promedio a la entrada del filtro inferior a 1,8 μ m.

Este depósito de partículas previo a la entrada del filtro, es menos marcado en el caso de la matriz de bolitas que en la de fibras, posiblemente como consecuencia de una agitación más efectiva en el tanque de alimentación en el primer caso.

En la Figura 3 se observa que para campos superiores a 1,3 kOe, las eficiencias experimentales están por debajo de lo previsto en el modelo. Sin embargo, los datos de que se dispone son insuficientes para extraer conclusiones al respecto.

De acuerdo a lo observado en las Figuras 2 y 3, podemos concluir que el modelo teórico de retención de partículas en una matriz magnetizable es adecuado para describir el comportamiento en el rango submicrónico de tamaños.

En consecuencia, con las constantes empíricas obtenidas, es posible diseñar filtros que permitan retener partículas en suspensión con diámetros inferiores a 1 μ m, presentes en los sistemas de interés en tecnología nuclear.

- 1.- Heitmann, H.G., Proceedings 33RD International Water Conference, p. 17 Pittsburgh (1972).
- 2.- Oberteuffer, J.A., IEEE Trans. Magn., Vol MAG-10, 233 (1974).

- 3.- Watson, J/H/, J/ Appl., Phys., 44, 4209 (1973).
- 4.- Watson, J.H., IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-14, 240 (1978).
- 5.- Liberman, S.J. y Kelland, D.R., IEEE Trans. Magn. Vol MAG-20, 1195 (1984).
- 6.- Jimenez Rebagliati, R. y Liberman, S.J., Energía Nuclear 7, 41 (1982).
- 7.- Barbieri, R., Blanco, E.K.de, Liberman, S.J., Energía Nuclear 7, 35 (1983).
- 8.- Alí, S.P. y Liberman, S.J., "Determinación Espectrofotométrica de Fe en Bajas Concentraciones" IN-QR-C/17 (1981).
- 9.- Mouskal, E.J. y Bourns, W.T., Water Chemistry of Nuclear Reactors Systems BNES, p 272 (1977).
- 10.-Weis, P. y Forrer, R., Ann de Physique, 12, 279 (1929)
- 11.-Elmore, W.C., Phys. Rev. 54, 1092 (1938).
- 12.-Maxwel, E., Shalom, A. y Kelland, D.R., IEEE Trans. Magn. Vol. MAG-17 1293 (1981).

R. Jimenez Rebagliati y S.J. Liberman

Se ha estudiado la retención de hierro proveniente de mezclas de hematita y magnetita mediante un filtro magnético de bolitas para conocer la operación de este sistema en situaciones similares a las que ocurren en una Central Nuclear o en circuitos en que coexistan en suspensión acuosa ambos óxidos.

Es un hecho conocido que las partículas en suspensión tienden a agregarse ya sea entre especies idénticas o diferentes (heterocoagulación). Dicha agregación es fuertemente dependiente de los potenciales superficiales y por eso es necesario realizar un control químico adecuado del medio. Se trabajó en condiciones de fuerte repulsión de dobles capas a pH 9,5 para lograr estabilizar a las partículas individuales y a pHs entre 5,5 y 6 en donde hay posibilidades de agregación.

Experimental

Se prepararon mezclas de hematita y magnetita comercial de diámetros $0,35 \pm 0,15 \mu\text{m}$ y $0,56 \pm 0,20 \mu\text{m}$ respectivamente en concentraciones de hierro que oscilaron entre 0,4 y 6,5 ppm. Se analizó hierro total utilizando el método del ácido tioglicólico- NH_3 para concentraciones superiores a 1,2 ppm y el del ácido tioglicólico-reactivo TPTZ para concentraciones inferiores. Las suspensiones eran agitadas permanentemente para evitar la sedimentación de las partículas y se hacían circular a un caudal de 0,5 l/min. a través del filtro magnético mediante un sistema hidráulico ya descripto anteriormente¹. El filtro tenía una matriz de 8 cm de longitud y estaba sometido a un campo de $1280 \pm 20 \text{ Oe}$.

Se utilizaron dos suspensiones diferentes: los óxidos previamente mezclados fueron suspendidos en agua desionizada con un pH resultante

entre 5,5 y 6,0 o bien fueron suspendidos por separado en buffer borax-HClNa de pH 9,5 y luego mezclados. Las eficiencias obtenidas representan en todos los casos promedios sobre no menos de cinco valores independientes correspondientes a la misma suspensión.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados experimentales de la eficiencia de retención en función de la composición de la mezcla de pHs entre 5,5 y 6 y para 9,5. En este último caso la recta fue obtenida por cuadrados mínimos, siendo los valores extremos E_M y E_H , eficiencias de retención de magnetita y hematita, de 94% y 1,7% respectivamente.

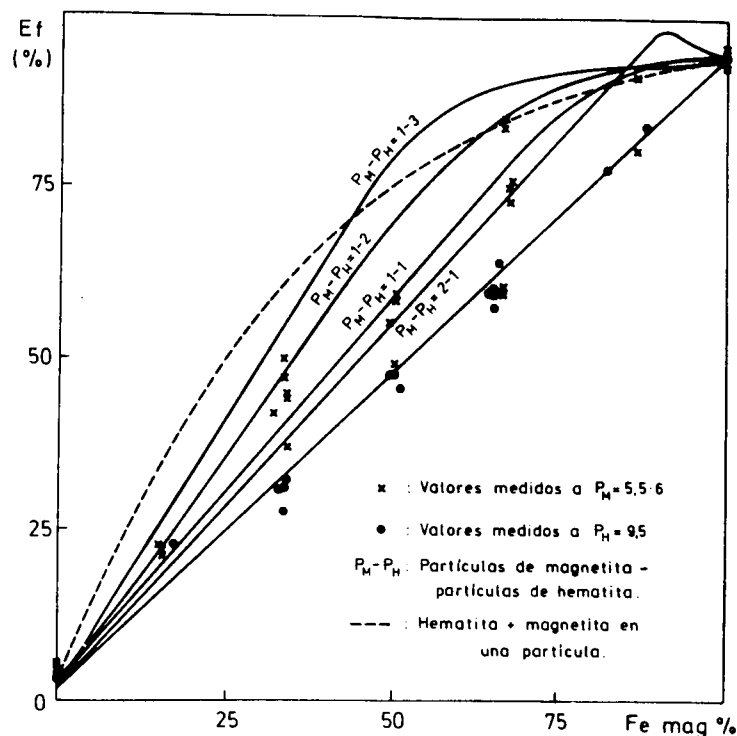


Figura 1.- Retención de hierro en función del % de hierro magnético.

De la observación del gráfico se puede deducir que las determinaciones a pH 9,5 presentan excelente reproducibilidad, mientras que los valores a pHs menores son mucho más dispersos y siempre iguales o superiores a los anteriores.

A pH entre 5,5 y 6,0 el sistema se comporta como si en algunos casos las partículas que se depositan fuesen más grandes que las individuales, lo que implicaría cierto grado de agregación. Esta observación está de acuerdo con las determinaciones de movilidad electroforética en función del pH para ambos sólidos que indican en los dos casos pH isoelectrico entre 4,5 y 6,0^{2,3}. En este rango de pH la energía repulsiva tanto entre partículas de hematita-magnetita como entre especies iguales es muy baja, teniendo preponderancia las interacciones atractivas de corto alcance de Van der Waals. Esta agregación dependerá en buena medida del método de preparación de la suspensión, temperatura, velocidad de agitación, etc, condiciones difíciles de reproducir con volúmenes del orden de 30 l como en el presente trabajo, de allí la dispersión observada en las determinaciones. En el caso de pH 9,5 la repulsión entre dobles capas eléctricas es elevada, comportándose el sistema como formado por partículas individuales.

Estas consideraciones pueden ser introducidas en las ecuaciones que gobiernan el depósito de partículas en un filtro magnético de bolitas para describir de un modo más cuantitativo los resultados obtenidos.

Si se considera un sistema formado por i especies con fracciones másicas f_i y eficiencias de retención E_i , suponiendo que las partículas se comportan independientemente, la eficiencia de retención total E_T es:

$$E_T = \sum_i f_i E_i \quad (1)$$

donde

$$E_i = (1 - \exp(-\alpha \chi_i R_i)) 100 \quad (2)$$

Siendo χ_i y R_i la susceptibilidad magnética y radio de la especie i respectivamente, α es una constante del filtro que depende de su geometría y el

campo magnético aplicado.

Para una mezcla de hematita (H) y magnetita (M) de tamaños del mismo orden, si se tiene en cuenta que $\chi_H \ll \chi_M$, se obtiene:

$$E_T = f_M E_M \quad (3)$$

En presencia de agregados de fracción másica f_A , los valores de f_i se modifican a f'_i , de modo de cumplir:

$$1 = f_A + \sum f'_i \quad (4)$$

en este caso, para simplificar, solo se considera un tipo de agregado.

Para una mezcla de hematita y magnetita se obtiene:

$$E_T = f_A E_A + f'_M E_M + f'_H E_H \quad (5)$$

el valor de E_A está dado por la ec. (2), donde

$$\chi_A = (\chi_H v_H + \chi_M v_M) / v_A \quad (6)$$

v_A es el volumen del agregado y v_H y v_M los de la hematita y magnetita en el mismo, de modo que:

$$v_A = v_M + v_H \quad (7)$$

operando y despreciando χ_H comparada con χ_M , se deduce:

$$E_T = f_A (1 - (1 - E_M)^\theta) + f'_M E_M + f'_M + f'_H E_H \quad (8)$$

donde:

$$\theta = R_M / R_A \quad (9)$$

En la derivación anterior no se ha considerado la retención mecánica de ninguno de los componentes, lo que implicaría la adición de un término a la ec. (8), que por lo general para este tipo de filtros es

muy pequeño (para hematita a lo sumo 3%).

En la Figura 1 se han representado los valores de eficiencias calculados con la ec. (8) en función de la fracción de hierro magnético para partículas individuales (recta inferior) y suponiendo asociación de partículas de magnetita P_M a hematita P_A en las siguientes relaciones: 2-1, 1-1 y 1-3. Se puede observar que los resultados experimentales se encuentran comprendidos entre los datos de partículas individuales y a lo sumo la relación 1-2. El máximo para 2-1 corresponde a una concentración en la cual sólo hay en el sistema entidades formadas por los triplete 2-1.

Este simple modelo permite describir las eficiencias experimentales en función de la asociación entre las partículas las cuales pueden formar simultáneamente más de un tipo de agregado y no necesariamente deben reproducir dicha asociación en dos experiencias independientes, de ahí la escasa reproducibilidad de las determinaciones a pHs entre 5,5 y 6,0.

Los resultados obtenidos muestran que a pH alcalino, una mezcla de estos óxidos se comportará de acuerdo a la recta de la Figura 1, mientras que a pH más bajos la eficiencia será más elevada.

Desde el punto de vista de la aplicabilidad del modelo en una planta, en donde existe posibilidad de coexistencia de ambas especies en una misma partícula, ya sea por oxidación parcial de la magnetita o por el crecimiento conjunto, la eficiencia en este caso está dada por la ec. (2), en donde χ_i es el promedio volumétrico para una partícula, similar al dado por la ec. (6) para un agregado. Considerando partículas de igual tamaño al de la magnetita utilizada, en el caso de partículas no asociadas se obtiene:

$$E_T = 1 - (1 - E_M)^{f_M} \quad (10)$$

en donde f_M es la fracción volumétrica de la magnetita. La ec. (10) está

representada por la curva punteada de la Figura 1 y muestra valores de eficiencia superiores en la mayoría de los casos a los considerados anteriormente.

Con respecto a la utilización de un filtro de este tipo en una central nucleoelectrica, en donde puede estar presente una mezcla de óxidos, se puede deducir que a pHs de alrededor de 9,5 las eficiencias, para un diámetro de partícula similar al considerado, estarán comprendidas entre la recta y la curva punteada de la Figura 1.

Con referencia al sistema primario en el que la magnetita predomina, si bien las eficiencias serían cercanas al 100%, no ha resultado conveniente desarrollar un filtro comercial que opere en dichas condiciones.

En el caso del sistema secundario, se puede inferir a partir de un estudio realizado sobre el transporte de productos de corrosión en la CNA I⁵, que sólo la purga del generador de vapor presenta concentración de hierro magnético elevada y tamaño de partícula suficientemente grande como para hacer eficiente la utilización del filtro. Sin embargo, para recuperar el caudal de purga habría que, además de filtrar, hacer pasar el líquido por un lecho de resinas de intercambio iónico para lograr pulido similar al del agua de aporte. Un estudio exhaustivo realizado por ENACE⁶ ha demostrado que esto no resulta económico para las condiciones de CNA II, que utilizará el agua del río Paraná cuyo contenido en electrolitos no es tan elevado como para justificar el tratamiento de la purga. Para otros emplazamientos, por ejemplo, si se utilizara agua de pozo y torres de enfriamiento, podría resultar conveniente tratar el agua de purga del generador de vapor y deberá hacerse otro estudio económico-técnico para establecerlo.

Una aplicación interesante para un filtro magnético como el descrito en este trabajo, consiste en utilizarlo para determinar concentraciones aproximadas de hierro magnético en el sistema secundario. Para par-

tículas con una cierta distribución de tamaños conocida y para un caudal dado y pHs alrededor de 9,5, la eficiencia que se determine con el filtro dará una medida del valor máximo de hierro magnético en la muestra (recta de la Figura 1). Si coexisten ambos óxidos en una misma partícula, el % de hierro magnético está dado por la curva punteada de la Figura 1, que corresponde al límite inferior de la concentración.

El dispositivo permitiría en forma rápida detectar perturbaciones en el sistema a partir de la determinación de "crud". Sería necesario en forma previa realizar un seguimiento de la eficiencia del sistema respecto de la retención de hierro en condiciones normales y un cambio en las mismas indicará el sentido de la perturbación producida.

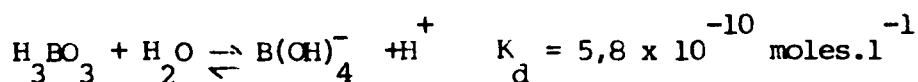
- 1.- Jimenez Rebagliati, R. y Liberman, S.J., Filtración en caliente II. Filtración Magnética de Suspensiones Acuosas de Magnetita; Energía Nuclear 7, 41 (1982).
- 2.- Barbieri, R., de Blanco, E.K. y Liberman, S.J., Filtración en Caliente I. Influencia de la Interacción Superficial en la Retención de Magnetita a Través de Lechos Granulares de Grafito; Energía Nuclear 7, 35 (1982).
- 3.- Blesa, M.A., Larotonda, R.M., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E., Colloids and Surfaces 5, 197 (1982).
- 4.- Mouskal, E.J. y Bourns, W.T., High Flow Temperature Magnetic Filtration of the Primary Heat Transport Coolant of the Candu Power Reactors.
- 5.- Maroto, A.J.G. y col., Generación de Transporte de Productos de Corrosión en el Sistema Secundario de la CNA I. CNEA-DI-4/82.
- 6.- Pelizzari, D. y Roumigiére, F., CNA II. Consumos de Agua Previstos. Su Influencia en el Diseño de los Sistemas GHA, GC, GD, GHC. ENACE, Informe de Ejecución TS 13/0004/82.

59. EQUILIBRIOS DE INTERCAMBIO BORATO-HIDROXILO EN RESINAS ANIONICAS DE GRADO NUCLEAR.

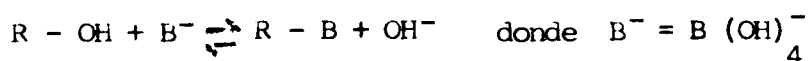
E.K. de Blanco y R Fernández Prini.

Dada la importancia del control de la concentración de boro en el medio moderador de reactores de potencia que utilizan uranio natural y agua pesada, se estudió el intercambio de hidroxilo con borato en resinas de grado nuclear. Este estudio posibilita la predicción cuantitativa de las concentraciones de boro presentes en el moderador y en la resina aniónica ante distintos eventos operacionales.

Para estudiar el equilibrio de intercambio borato-hidroxilo se utilizaron dos resinas aniónicas fuertes de grado nuclear (Lewatit M-500/OH y Amberlite IRN-78/OH) y soluciones de bórax y ácido bórico. Si bien en soluciones concentradas de ácido bórico, aparecen equilibrios complejos con iones borato y poliborato dependiendo de la concentración y el pH, en soluciones de concentración menor que 10^{-2} M como es nuestro caso, el único equilibrio importante es :



Por ello tanto en las soluciones de bórax como en las de ácido bórico, el ion borato es el único que vamos a considerar. La reacción de intercambio iónico en nuestro caso es:



La constante en este equilibrio es:

$$K_e = \frac{(\text{R} - \text{B}) \gamma_{\text{R} - \text{B}}}{(\text{R} - \text{OH}) \gamma_{\text{R} - \text{OH}}} \cdot \frac{(\text{OH}^-) \gamma_{\text{OH}^-}}{(\text{B}^-) \gamma_{\text{B}^-}}$$

Como se trata de soluciones diluídas, $\gamma_{\text{OH}^-}/\gamma_{\text{B}^-} = 1$; también en primera aproximación para los coeficientes de actividad en la fase resina, puede considerarse constante el cociente $\gamma_{\text{R-B}}/\gamma_{\text{R-OH}}$. Experimentalmente determinaremos entonces:

$$K_{\text{OH} \rightarrow \text{B}} = \frac{(\text{R-B})}{(\text{R-OH})} \cdot \frac{(\text{OH}^-)}{(\text{B}^-)} = \frac{\gamma_{\text{R-OH}}}{\gamma_{\text{R-B}}} \cdot K_e$$

donde (R-B) y (R-OH) son las concentraciones de iones borato e hidroxilo en la resina y (OH⁻) y (B⁻) son las concentraciones de esos iones en la solución. En cada experiencia, una vez alcanzado el equilibrio se midió cuidadosamente el pH y la concentración de boro remanente en solución. La determinación de boro en soluciones acuosas se basa en los cambios que produce el boro en el espectro de absorción ultravioleta de la sal sódica del ácido cromotrópico ¹.

Experimental

Se hicieron ensayos estáticos (batch) y ensayos dinámicos de recirculación en circuito cerrado. Para evitar problemas de carbonatación, se trabajó con agua desionizada y en corriente de N₂.

En los ensayos estáticos se utilizaron soluciones de 5 a 100 ppm de boro en recipientes de polietileno y se varió la relación entre el volumen de resina y el volumen de solución (V_r/V_s) de 1/100 a 1/700, agitando la mezcla durante 2 a 2 1/2 horas.

Analizando los datos de estas experiencias se vió que la concentración de borato en la resina era esencialmente función de la concentración inicial de boro por gramo de resina y que ambas resinas en presencia de soluciones de ácido bórico tomaban más boro que en soluciones de bórax donde aumenta la competencia con la resina del ion hidroxilo del medio que es más alcalino. Los valores de la constante de equilibrio de intercambio

obtenidos en las experiencias se graficaron en función de la fracción de carga o porcentaje de carga y se obtuvo lo siguiente:

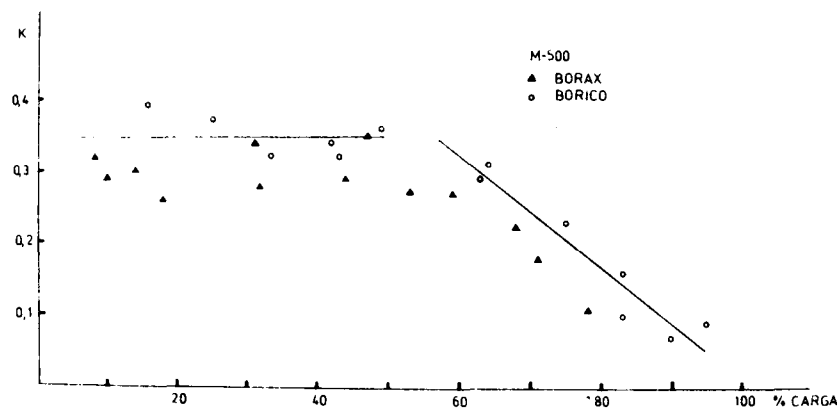
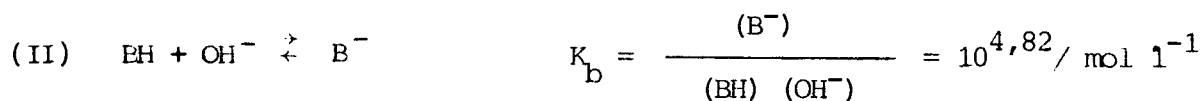
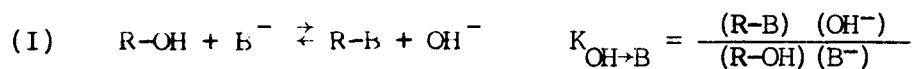


FIGURA 1

Constante de intercambio borato-hidroxilo en función del porcentaje de carga

El comportamiento de ambas resinas es similar. Difieren en que mientras para la M-500, la constante de intercambio mantiene su valor hasta un 50% de carga, para la IRN-78 ya a partir de un 35% de carga, empieza a disminuir bruscamente.

Al trabajar con soluciones de ácido bórico, debemos tener en cuenta los equilibrios (I) de intercambio y (II) protolítico del ácido bórico.



En el rango de pH que opera el equilibrio (II) se llega a la expresión siguiente:

$$\frac{V_s}{V_r} (B)_i = \frac{V_s}{r} \cdot \frac{1}{K'} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} + C_p \cdot \alpha \quad (1)$$

donde

$$K' = K_{OH \rightarrow B} \cdot K_b \text{ y } \frac{1}{K'} \approx 4 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

α = fracción de carga

C_p = capacidad de la resina $\approx 1 \text{ meq/cm}^3$

Para un $\alpha < 0,5$, K' es constante porque permanece constante la K de intercambio. El primer sumando de la derecha es despreciable frente a $C_p \cdot \alpha$ y obtenemos entonces una relación lineal entre α y $(B)_i$ como se ve en la curva. (Figura 2).

Para $\alpha < 0,5$, K' decrece porque decrece la K de intercambio y ya no se puede despreciar ese término. Aparece entonces una dependencia con $\frac{V_s}{V_r}$ como se ve en la Figura 2.

Esa dependencia no se pone en evidencia en la curva experimental ya que cae dentro del error experimental. En el caso del bórax, se obtiene una expresión similar donde ya no es

$$K' = \frac{K_d}{K_d + (H^+)} \cdot \frac{K_{OH \rightarrow B}}{(OH^-)}$$

constante ni aún para una K de intercambio constante, sino que es función del pH y toma valores tales que excepto para un α muy pequeño, ese primer término no se puede despreciar frente a $C_p \cdot \alpha$. Eso justifica el achatamiento que se observa en la curva obtenida con bórax.

Como se ve en la Figura 2, la ecuación (1) describe muy satisfactoriamente los resultados experimentales.

En los ensayos dinámicos se trabajó con una relación $\frac{V}{r} \frac{V}{s}$, un caudal y una velocidad lineal que pueden considerarse típicas de los valores en sistemas de limpieza de Centrales.

$\frac{V}{r} \frac{V}{s}$	Caudal	Velocidad
$\frac{1}{300}$	$50 \text{ cm}^3/\text{min.}$	63 cm/min.

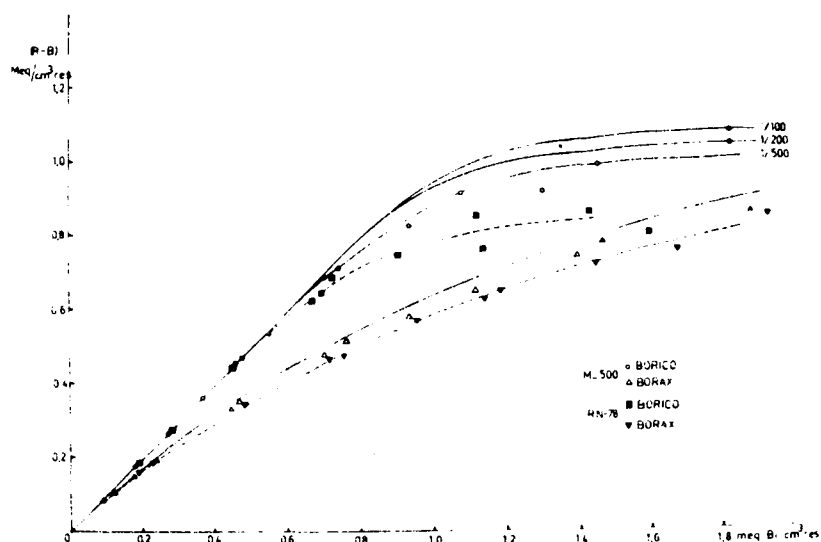


FIGURA 2

Fijación de Boro. (Las curvas llenas corresponden a valores calculados según la ecuación (1) para la M-500/OH).

Se utilizó una columna de acrílico transparente de $\approx 1 \text{ cm}$ de diámetro interno, cargada con 5 cm^3 de resina y se recirculó la solución conteniendo boro, la que se mantuvo bien agitada durante toda la experiencia en ambiente de N_2 .

Se tomaron muestras en función del tiempo y una vez alcanzado el equilibrio, al calcular los porcentajes de carga y las constantes en

cada caso, se vió que coincidían con la curva obtenida en los ensayos estáticos.

En la Figura 3, tenemos la fracción del equilibrio alcanzada a distintos tiempos con soluciones de bórax y ácido bórico. En ambos casos vemos que para un dado tiempo, la fracción del equilibrio alcanzada es mayor a mayor concentración de la solución. Esa dependencia con la concentración indica que la velocidad del proceso de intercambio iónico no sólo depende de la velocidad de circulación del fluido por el lecho de resina, sino que depende también de la difusión de las especies iónicas desde y hacia la resina (difusión en película).

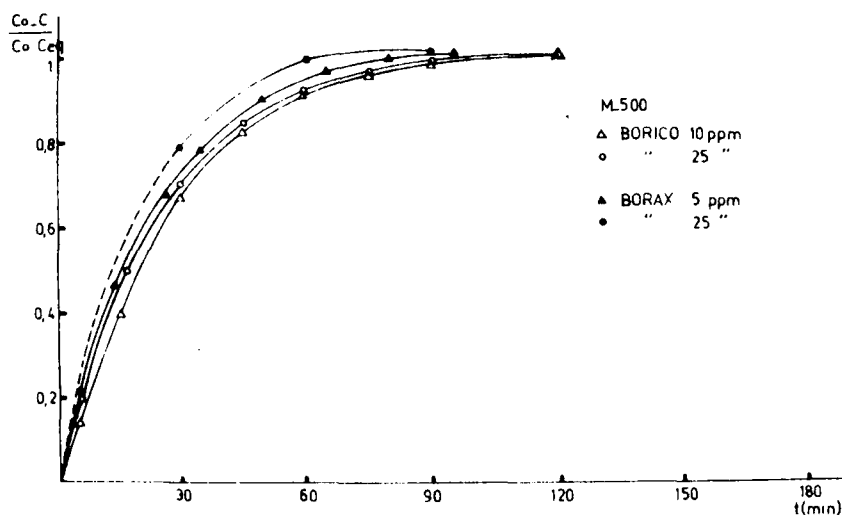


FIGURA 3
Fijación de Boro (ensayos dinámicos)

En los ensayos de elución de boro, se utilizaron lechos equilibrados previamente con solución de bórax o ácido bórico, para los cuales se calculó la concentración de borato. Se estudió la elución a distintos pH, recirculando agua desionizada (pH = 7) y soluciones de HONa de pH 9 y 11. La Figura 4 nos da la fracción del equilibrio alcanzada en función del tiempo, mostrando como aumenta con el pH del líquido circulante

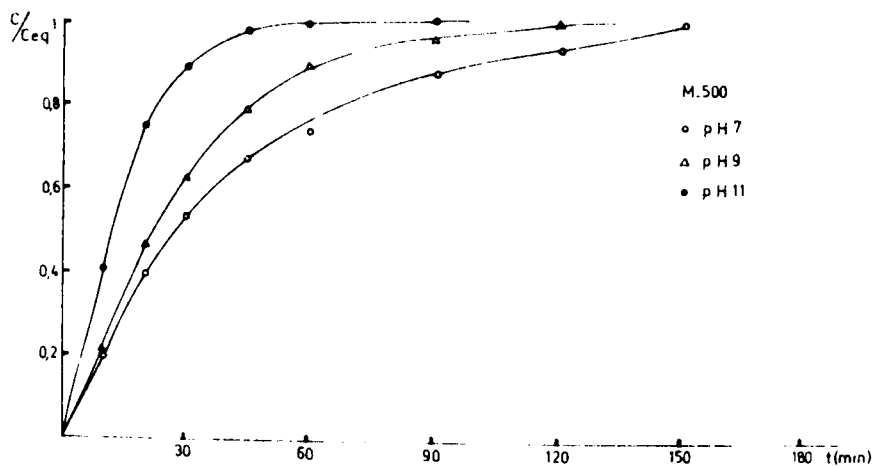


FIGURA 4
Elución de Boro (ensayos dinámicos).

.El objetivo propuesto, de disponer de toda la información fisico-química necesaria para calcular la concentración de boro en el moderador de Centrales de uranio natural, ante diferentes eventos, se considera totalmente alcanzado.

1.- Kuemmel, D.F. y Mellon, M.G., Anal. Chem. 29 (3); 378, 1957.

60.

RETENCION DE IONES $\text{CO}_3^{=}$ POR RESINAS ANIONICAS FUERTES.
EFECTO DEL CALENTAMIENTO SOBRE EL $\text{CO}_3^{=}$ RETENIDO

R. Fernández Prini y C. Rozenberg de Pattin.

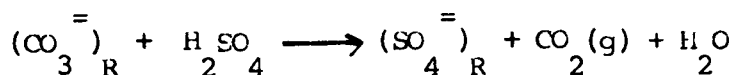
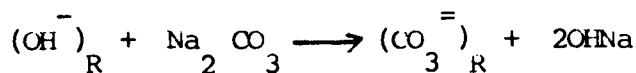
El ^{14}C producido en las centrales transformado en $^{14}\text{CO}_2$ (g), es retenido en las columnas de $(\text{HO})_2$ la del circuito KPM con un rendimiento superior al 99%.

El presente trabajo tiene por objeto averiguar la posibilidad de utilizar, como alternativa o en casos de fallas en el circuito KPM (C.N.A.II), los lechos de resinas aniónicas fuertes (tipo Lewatit M 500 forma OH^-) para retener el $^{14}\text{CO}_2$ (g) producido, el que quedará en el fluido refrigerante (pH alrededor 10,5). Se estudia la eficiencia de los lechos y el efecto del calentamiento sobre el ion $\text{CO}_3^{=}$ retenido, que es la forma como se fija el CO_2 en medio alcalino sobre la resina aniónica, ya que en el proceso de almacenamiento de las resinas agotadas, estas son calentadas a alrededor 150 °C en bitumen.

Parte experimental

Eficiencia de retención

Un volumen conocido de resina aniónica Lewatit M 500 en forma OH^- (20 ml) se agita con 1 litro de solución de Na_2CO_3 de concentración conocida (50 a 200 ppm) hasta alcanzar el equilibrio (pH = cte.). El contenido de carbonato fijado en la resina se determina tratando la resina con H_2SO_4 2N en el aparato de la Figura 1



El CO_2 desprendido arrastrado por N_2 , se recoge en un frasco de absorción que contiene ascarita (OHNa sobre amianto) y anhidrona ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) para retener el H_2O de la reacción.



La masa de CO_2 se determina por diferencia entre la masa final e inicial del frasco de absorción. Los datos se consignan en la Tabla 1.

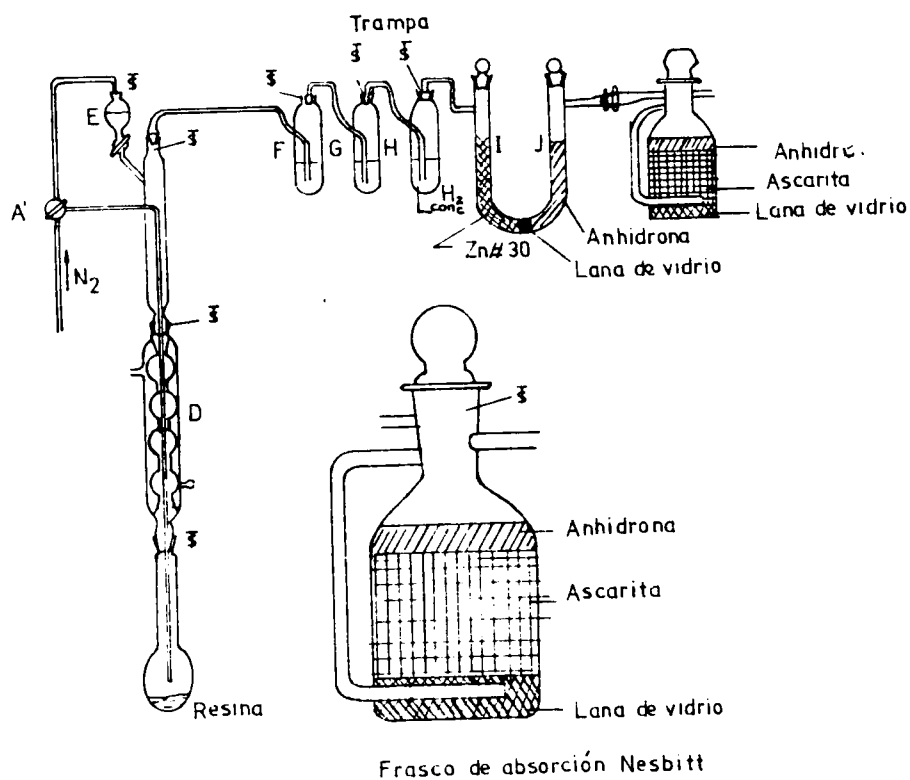


FIGURA 1

TABELA 1

Eficiencia para la retención de $\text{CO}_3^{=}$ por resina de intercambio iónico
 forma $\text{R}-\text{*(OH)}^-\text{R}$

Solución					Resina	Eficiencia
$(\text{Na}_2\text{CO}_3)_i$		pH _i	$(\text{Na}_2\text{CO}_3)_f$		$(\text{CO}_3^{=})_R$	%
ppm	meq/dm ³		meq/dm ³	pH _f	meq/dm ³	
53,0	1	11,35	0.026	11,53	0,974	97,4
106,0	2	10,41	0.292	11,12	1,708	85,4
159,0	3	10,58	0,562	11,43	2,438	81,3
212,0	4	10,59	0.962	11.42	3,038	75,9
106,0	2	10,89	0.466	11.27	1,534	76,6

*
 Capacidad: 1,13 meq/cm³
 Volúmen usado: 20 cm
 Relación resina solución: 1:50

Efecto del calentamiento

Para estudiar la posibilidad de desprendimiento hidrotérmico del carbonato retenido por la resina por acción del calor^(a) se calienta, mediante un baño exterior de silicona a una temperatura entre 140°C y 170°C, un volúmen de resina húmeda en el aparato de la Figura 1.

Se analiza el comportamiento de:

- 1.- Volúmenes diferentes de resinas con distinto contenido de $(\text{CO}_3^=)_R$ (TABLA 2).
- 2.- Resina en forma sulfato $(\text{SO}_4^=)_R$ medio neutro para determinar la posibilidad que el CO_2 desprendido provenga de la matriz de la resina (1) (TABLA 3).
- 3.- Resina cargada con carbonato marcado con ^{14}C para determinar que parte del CO_2 desprendido proviene del carbonato iónico (contra-ion) (TABLA 4).

El CO_2 (g) desprendido en las experiencias 1 y 2 se recoge en el frasco de absorción (FIGURA 1).

TABLA 2

Efecto del calentamiento sobre resina de intercambio ionico forma $(\text{CO}_3^=)_R$

Contenido de $\text{CO}_3^=$ *	Vol. resina	tiempo calent.	CO_2 desprendido		
mg/cm^3	cm^3	min.	mgr	$\text{mg/cm}^3 \text{ h}$	% total
1.63	49.0	120	1.16	0.01	0.6 *
1.84	20.0	65	1.95	0.09	4.9 *
2.00	19.5	105	2.36	0.07	3.5
2.13	49.0	60	0.61	0.01	0.5 *
7.47	6.0	60	3.50	0.58	7.8 *
13.44	3.4	240	2.60	0.19	1.4 *
13.62	4.9	120	1.01	0.10	0.7
15.42	10.0	120	0.79	0.04	0.3

* Medido como CO_2

TABLA 3

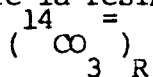
Efecto del calentamiento sobre la resina de intercambio ionico forma
 $(SO_4)_R$

Vol. resina cm ³	tiempo min.	mg.	CO ₂ desprendido mg/cm ³ h.
9,8	120	0.69	0.04
20,5	75	0.92	0.04
25,0	120	1.34	0.03
47,8	120	2.96	0.03
50,0	90	0.98	0.01
50,0	150	1.25	0.01

En el caso 3 un volúmen de resina (20cm³) se pone en contacto con una solución de Na¹⁴CO₃ de concentración (10ppm) y actividad específica conocidas. La concentración de la solución se elige de manera que prácticamente todo el ¹⁴CO₃ sea retenido por la resina (eficiencia de retención mayor que el 97% para concentraciones menores que 50 ppm). El ¹⁴CO₂ desprendido en este caso se recoge en una solución de Hyamine 1M en metanol a la que se agrega centellador Instagel Packard. Las medidas se realizan en un aparato de centelleo líquido marca Packard M 3003 y el CO₂ total desprendido se calcula por las desintegraciones por minuto suponiendo una distribución homogénea de CO₂ y ¹⁴CO₂.

TABLA 4

Efecto del calentamiento sobre la resina de intercambio ionico forma



Contenido CO_2 $\begin{matrix} 14 \\ \text{CO} \\ 2 \end{matrix}$ mg/cm	$\text{CO}_3^=$ * total	Tiempo min.	CO_2 desprendido mgx10 ⁶	$(\text{CO}_2 + \begin{matrix} 14 \\ \text{CO} \\ 2 \end{matrix})$ mg/cm ³ h.x10 ⁶	(%)total x10 ³ /h
4.34		5	10.02	6.01	0,1
		10	15.08	4.52	0,1
		15	14.91	2.98	0,1
		30	29.35	2.93	0,1
		30	35.58	3.56	0,1
		60	20.21	1.01	0,1
		120	41.98	1.05	0,1
		180	138.06	2.30	0,1

* Medido como CO_2 .

** Medido por actividad.

Resultados:

Los resultados muestran que los lechos de resina aniónica fuerte tienen buena eficiencia para la retención de iones $\text{CO}_3^=$ de soluciones a pH 10,5. La eficiencia aumenta con la dilución y disminuye, a concentración de $\text{CO}_3^=$ constante, con el aumento del pH (Tabla 1).

Las experiencias sobre efecto de calentamiento indican:

- 1.- Que hay desprendimiento de CO_2 y se concluye de los datos que es independiente de la cantidad de $\text{CO}_3^=$ ionico presente en la resina en base a las siguientes razones: Estudios de temperatura efectuados en

la resina durante el calentamiento indican que mientras la misma permanece húmeda la temperatura no sobrepasa los 105°C ., casi independientemente de la temperatura del baño exterior, lo que sugiere que la humedad residual actúa como control de temperatura. Para volúmenes pequeños de resina y/o calentamiento prolongado, el arrastre de la humedad por el N_2 seco inyectado reduce rápidamente la humedad residual con lo que la temperatura de la resina sube aumentando la descomposición y produciéndose más CO_2 (TABLA 2).

- 2.- Que hay desprendimiento de CO_2 de la matriz de la resina lo que se verifica cuando se calienta la resina en forma R_2SO_4^+ (TABLA 3).
- 3.- Que prácticamente no hay desprendimiento de CO_2 proveniente del contraíón ya que es insignificante la cantidad de CO_2 activo desprendido en la experiencia con contraíón carbonato marcado con $^{14}\text{CO}_2$ (TABLA 4).

De lo expuesto se deduce que el CO_2 liberado en el calentamiento de la resina proviene esencialmente de la matriz de la misma. Por lo tanto lechos de resina aniónica fuerte pueden usarse con buena eficiencia en la retención de $^{14}\text{CO}_2$ sin mayor peligro de liberación durante el calentamiento en el proceso de mezclado con bitumen a 150°C para su almacenamiento como residuo activo.

- 1.- Hydrothermal Decomposition of Ion-Exchange Resins., Fernández Prini, R., Pattin, C.R. de and Schulman, P., Power Industry Research, 2, 101 (1982).

Los autores agradecen al Sr. C. Archiprete y a la Dra. M.L. Troparezky del Laboratorio de Química Orgánica y al Sr. Galiani del Laboratorio de Química Analítica por la valiosa ayuda prestada.

61. SISTEMA DE RETENCION DE CO_2 EN SOLUCION ALCALINA

D. Gómez, E. Rozenwasser y R. Fernández Prini.

En los reactores tipo HWR se origina ^{14}C a partir, principalmente, de ^{17}O presente en el moderador y refrigerante. Al desgasificar se produce una mezcla gaseosa que posteriormente se transforma integralmente por medio de un catalizador en $^{14}\text{CO}_2$, como paso previo a su egreso a la atmósfera.

Las exigencias de seguridad implican la obligación de retener como mínimo el 99% del ^{14}C producido antes de enviar el gas a la atmósfera.

Es así que el Departamento proyecta un sistema (ver Figura) para la absorción de CO_2 mediante una solución saturada de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, teniendo en cuenta el nivel de retención exigido y parámetros de planta como un caudal gaseoso de 10 Nm³/hr con una concentración de $^{14}\text{CO}_2$ de 1 vpm.

El sistema está compuesto fundamentalmente por:

- a) una columna de absorción por dispersión del gas y/o del líquido.
- b) un sedimentador para retener el BaCO_3 originado.
- c) un saturador para reponer el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ consumido.

El trabajo se dividió en dos etapas.

En una primera etapa, de laboratorio, se estudió en pequeñas columnas de burbujeo las variables que inciden en la velocidad de absorción del CO_2 en solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

En una segunda, de Planta Piloto, y en base a la experiencia anterior, se construyó en escala 1:1 el sistema ya descripto y se operó con los parámetros de Planta.

Etapas de Laboratorio

Las columnas de burbujeo se construyeron en vidrio utilizándose dispersores de vidrio sinterizado, acero sinterizado y teflon perforado, a los efectos de ensayar con distintos tamaños de poro.

La mezcla gaseosa se obtuvo diluyendo CO_2 en N_2 .

El método de determinación del CO_2 retenido se basa en determinar analíticamente la desaparición de OH^- por formación del carbonato. Con una metodología muy cuidadosa se logró estimar la retención con un error del 0.1% en defecto.

Se estudió como influyen en la velocidad los siguientes parámetros: velocidad del gas, concentración de CO_2 , altura del líquido sobre el dispersor, concentración de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, temperatura de la solución, tamaño de poro del dispersor y tamaño de burbuja.

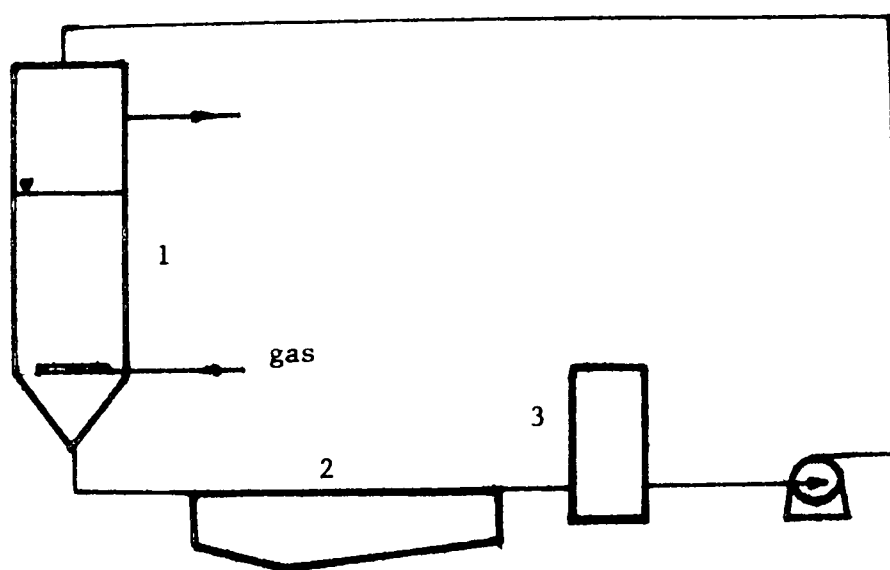
Se reveló de vital importancia, para una alta velocidad de absorción, lograr que la dispersión del gas en el líquido se realizara en un marco de alta turbulencia. Lo cual se logra combinando la velocidad del gas con el tamaño de la burbuja. También importan notoriamente factores como la temperatura y la concentración de la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ que influyen en la velocidad de transporte en fase líquida.

De las experiencias indicadas se concluyó que la etapa controlante en este proceso de absorción es el transporte en fase líquida.

En esta etapa también se estudió la forma y distribución de tamaño de las partículas de BaCO_3 formadas, así como de sus velocidades de sedimentación. De lo cual se concluyó que es posible separar por sedimentación alrededor del 25% del sólido originado, siendo pues necesario complementar con una posterior etapa de filtración.

Planta Piloto

FIGURA 1



1 columna de absorción 2 sedimentador 3 saturador

La columna de absorción se diseñó con la posibilidad de dispersar el gas, o el líquido o ambos simultáneamente. Como elemento de escala, con respecto a las columnas de Laboratorio, se tomó la velocidad lineal del gas.

Uno de los elementos cruciales de este diseño fue definir el tamaño del dispersor y la densidad y diámetro de los poros. Se pudo comprobar que la relación diámetro del dispersor/diámetro de la columna influye en el nivel de turbulencia obtenido. Así mismo se debió tener en cuenta que si bien una alta turbulencia es beneficiosa para la velocidad de absorción, en general se obtiene con características de flujo en el dispersor que llevan a peligrosas vibraciones mecánicas. Después de exhaustivos ensayos con distintos dispersores y de estudiar los perfiles de flujo desarrollados en la columna, fue posible definir un tipo de dispersor que armoniza las situaciones descritas con un alto valor de retención de CO_2 (>99%).

En esta columna también se estudiará la velocidad de absorción que se alcanza dispersando el líquido y luego combinando ambos sistemas de dispersión.

Si bien la dilución del CO_2 en Planta será de 1 vpm, por razones operativas los ensayos se realizan con diluciones de 6 vpm. Por lo cual se ha desarrollado un sistema de mezcla de gases que garantiza errores de dilución no superiores al 0,5% en ese rango de concentraciones.

En esta etapa también se ensayan los sistemas de retención del BaCO_3 y de saturación de la solución absorbente.

62. ANALISIS DE LABORATORIO DE C ACTIVADO PARA FILTROS DE CENTRALES NUCLEARES.

R. Fernández Prini, L.J. Helzel García y P. Schulman.

Introducción

El yodo radiactivo puede existir en varias formas moleculares además de en su estado elemental (I_2) y su adsorción sobre carbón activado impregnado resulta un eficiente método de limpieza para efluentes gaseosos de centrales nucleares.

En el ensayo de laboratorio el ICH_3 se usa como modelo de compuestos orgánicos de Iodo respecto de los cuales se estudia la efectividad del carbón.

*
El ICH_3 marcado se preparó según un método propuesto por el Doctor Mitta por intercambio de ^{131}I entre Ioduro de sodio activo y Ioduro de metilo inactivo.

La eficiencia de retención (η) del carbón como adsorbente para efluentes gaseosos puede ser definida a partir del factor de descontaminación

$$DF = \frac{C_o}{C} = \frac{\text{concentración de } ^{131}ICH_3 \text{ en el influente}}{\text{" " " " " " efluente}}$$
$$= \left(1 - \frac{1}{DF}\right) \cdot 100 \quad \text{se expresa porcentualmente}$$

Podemos suponer que el mecanismo que rige la retención del ICH_3 por el C activado corresponde a una ley de tipo exponencial

$$C = C_o e^{-k'x}$$

donde x = profundidad en el lecho.

Para la longitud total L

$$\frac{C_0}{C} = e^{k'L} = DF$$

Si la velocidad lineal del aire a ser filtrado es constante, a una profundidad de lecho determinado le corresponde un cierto tiempo de residencia

$$t = \frac{\text{volumen del lecho}}{\text{caudal}}$$

Podemos considerar:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

$$\frac{C_0}{C} = e^{kt} = DF$$

$$\frac{\log DF}{t} = K \quad \text{índice de performance}$$

Parte experimental

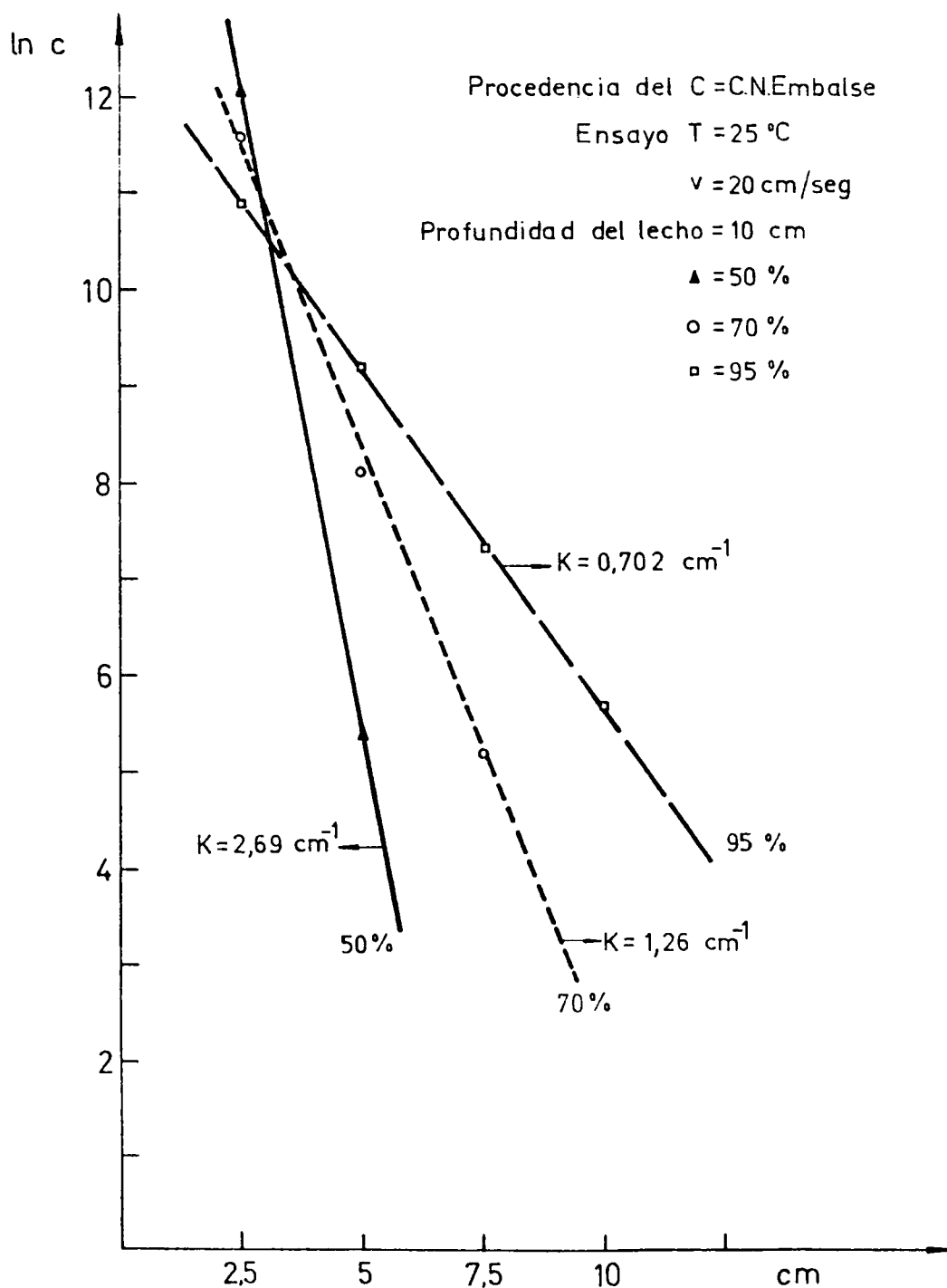
a) Influencia de la humedad relativa del aire sobre la eficiencia de retención del carbón.

Se utilizó en estos ensayos el Carbón proporcionado por la C.N. Embalse.

Las condiciones constantes fueron la temperatura, velocidad de fase y profundidad de lecho, y se realizaron experiencias a 50 %, 70 % y 95 % de humedad relativa del aire.

A partir del gráfico logarítmico de la actividad de los lechos en función de la profundidad de los mismos Fig. (1) se calcularon las pendientes para distintas humedades.

Influencia de la humedad relativa del aire sobre la retención del $^{131}\text{I}\text{CH}_3$



Con estas constantes se calcularon las curvas exponenciales correspondientes a la eficiencia de retención que pueden verse en la Fig. (2).

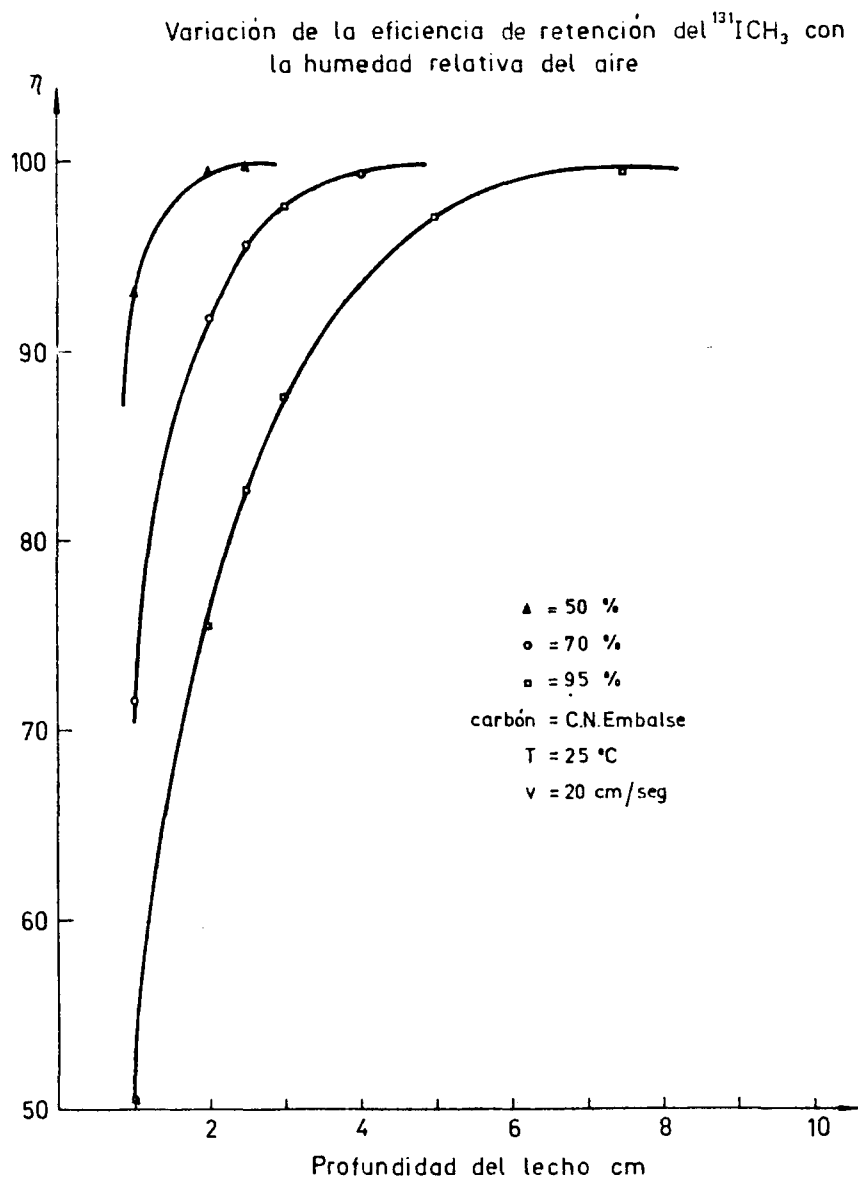


Figura 2.-

Los resultados, tal como se observa en los gráficos muestran que el desempeño del carbón se ve dificultado en corriente de aire húmedo.

b) Índice de Performance como función de la velocidad de fase.

En otra serie de experimentos realizado con una muestra de la

C.N. Atucha se midió el índice de performance en condiciones fijas de humedad y temperaturas para velocidades de fase de $20 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, $50 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ y $70 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$

El aumento del valor del índice de performance se atribuye a un cambio de flujo laminar a flujo turbulento Fig (3).

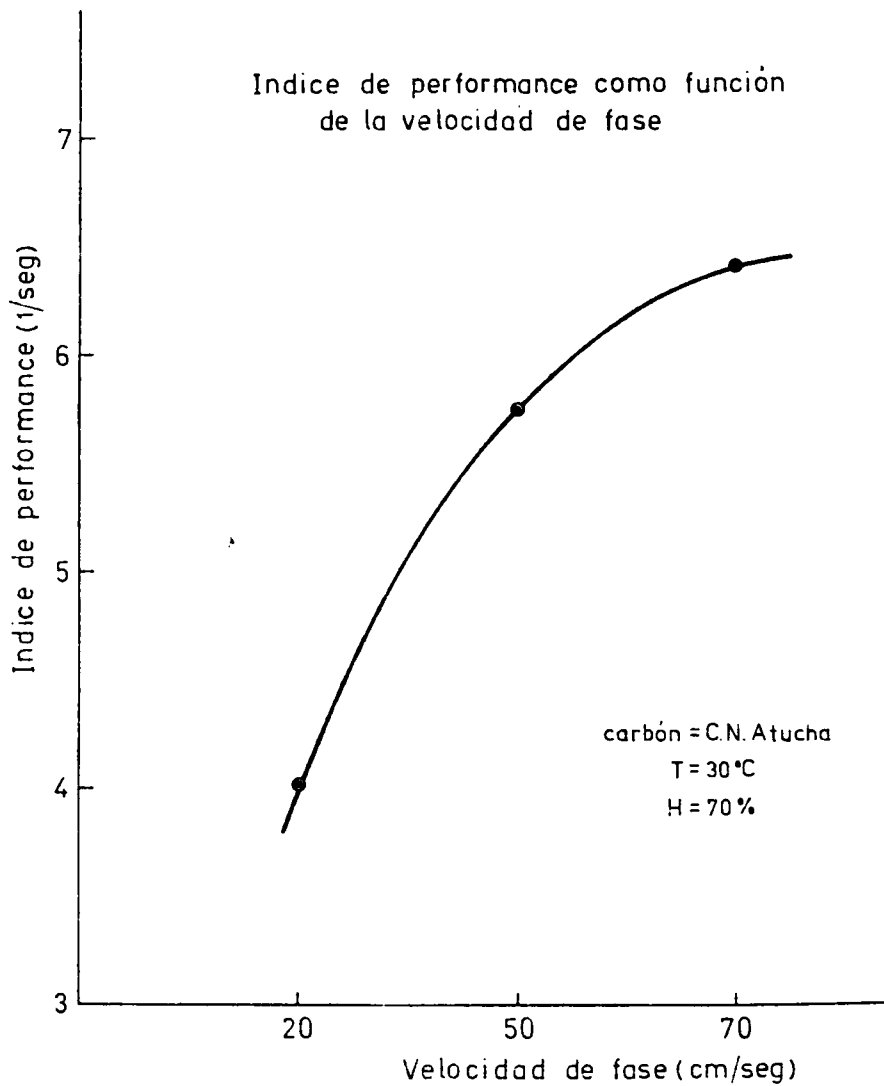


Figura 3.-

63. INHIBICION DE LA FLUORESCENCIA DE NAFTILAMINAS POR PARAQUAT
EN SISTEMAS ORGANIZADOS

J.J. Cosa*, H.E. Gsponer*, M. Hamity*, C.M. Previtali* y
E.C. Baumgartner.

Introducción

Las soluciones micelares y las de polielectrolitos han sido usadas con el fin de "catalizar" reacciones químicas. En el primer caso las reacciones se presume ocurren dentro de la micela¹, y básicamente se trata de un fenómeno de aumento de la concentración local de los reactivos. El aumento de la velocidad de reacciones entre iones de carga opuesta a la del polielectrolito, también puede explicarse por un fenómeno de concentraciones locales en el dominio del polímero².

En este trabajo se estudia el efecto de micelas y polielectrolitos sobre un sistema compuesto por una molécula neutra (1-naftilamina (1NA)) y un ion doblemente cargado (Paraquat(PQ⁺⁺)), del cual habíamos³ estudiado previamente su comportamiento en soluciones acuosas. Este sistema como sistema de prueba presenta varias características interesantes, pues la 1NA es fluorescente en soluciones acuosas, su fluorescencia es inhibida por PQ⁺⁺ con una velocidad controlada difusionalmente y a su vez existe una asociación en el estado fundamental caracterizada por una banda de transferencia de carga.

Experimental

1NA y PQ⁺⁺ se purificaron como ha sido previamente descrito³. Dodecil sulfato de sodio (SDS) BDH y poliestirensulfonato de sodio Dow de PM 500.000 (SPSS⁵) y de PM 5.000.000 (SPSS⁶), fueron usados sin posterior purificación. Se utilizó agua tridestilada para preparar todas las soluciones.

* Departamento de Química y Física-Universidad Nacional de Rio Cuarto.

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 17. Las medidas de fluorescencia se realizaron en un fluorómetro Aminco SPF 125 modificado. Los tiempos de vida media de fluorescencia se obtuvieron excitando las muestras con un láser de nitrógeno de 4 ns de ancho medio de pulso.

Resultados y discusión

Quando se estudia la inhibición de la fluorescencia de 1NA y PQ^{++} , se encuentra que para una dada concentración de inhibidor el efecto es superior en soluciones de SDS respecto a soluciones acuosas. En cambio en presencia de SPSS la inhibición es menor que en agua. Para un rango de concentraciones de PQ^{++} esto se muestra en la Figura 1, donde se grafica I_0/I frente a la concentración de PQ^{++} . I_0 e I representan la intensidad de fluorescencia en ausencia y en presencia de PQ^{++} respectivamente.

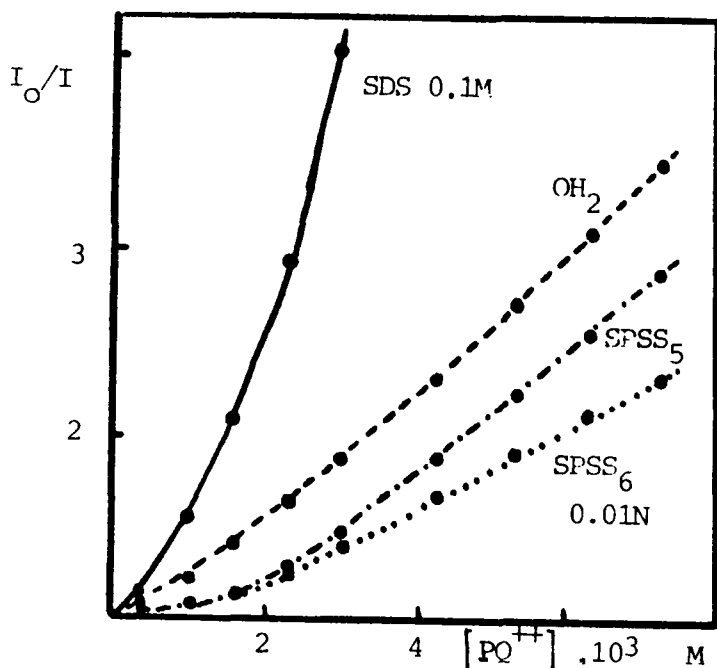


Figura 1.- Inhibición de la fluorescencia de 1NA por PQ^{++} .
 $[1NA] = 2 \cdot 10^{-5}$ M

Los espectros de absorción de 1NA en SPSS₅, SDS y agua están dados en la Figura 2. Se puede observar que mientras en soluciones de SPSS₅ no hay cambios respecto del espectro en agua, en soluciones micelares hay corrimientos espectrales. Estos corrimientos son característicos de asociaciones de compuestos orgánicos con micelas.

Para las soluciones anteriores se obtuvieron también los espectros de emisión de INA dados en la Figura 2, y puede observarse que la banda de emisión en soluciones micelares está corrida al azul respecto del agua, indicando que se encuentra en un medio de menor polaridad.

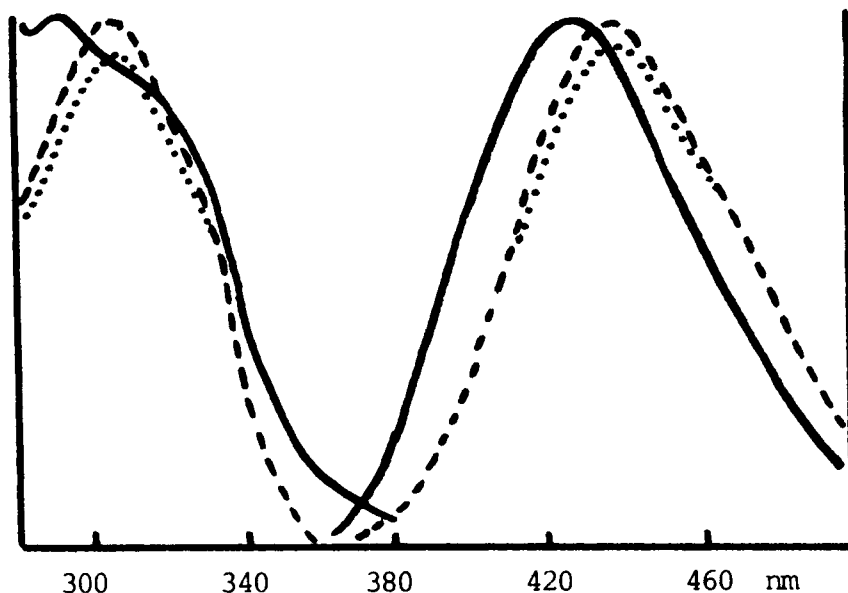


Figura 2.- Espectros de absorción y emisión de INA 2.10^{-5} molar

--- agua
 — SDS 0,1 molar
 ... SPSS 0,01 N
 5

Esta localización de la amina en el interior de la micela aniónica favorecería el proceso de inhibición de la fluorescencia por un inhibidor catiónico como se ve en la Figura 1. Como no existen cambios marcados entre las vidas medias de fluorescencia de la INA en SDS y en agua, el incremento de la inhibición de la fluorescencia en SDS no puede atribuirse a un proceso dinámico, sino a un incremento de la asociación entre INA en el estado fundamental de PQ^{++} . Esta parece la situación, pues en soluciones micelares existe un marcado incremento de la banda de transferencia de carga entre INA y PQ^{++} con respecto a agua como se observa en la Figura 3.

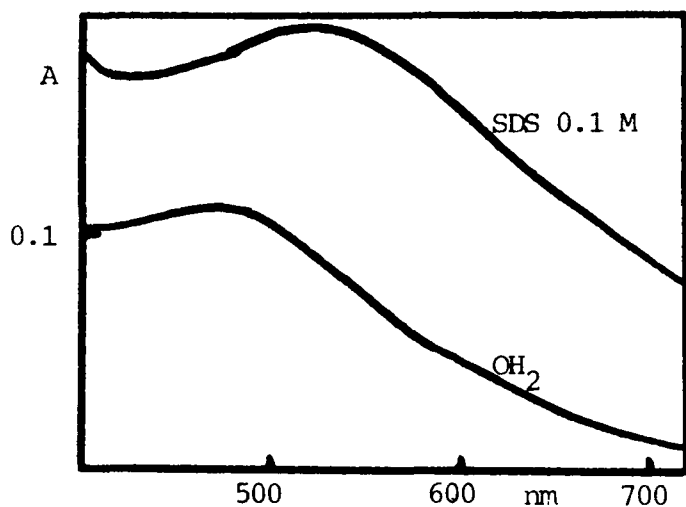


Figura 3.- Banda CT de LNA(5.10^{-4} M) y PQ^{++} (0,1M)

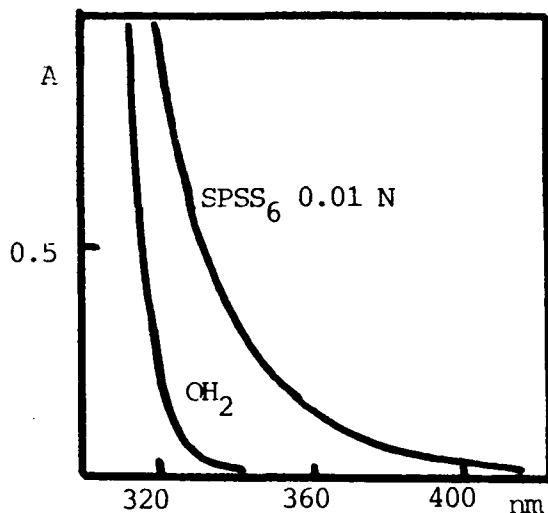


Figura 4.- Espectros de absorción de PQ^{++} 0,025M.

En cuanto al efecto del polielectrolito aniónico sobre la inhibición de fluorescencia de LNA por PQ^{++} mostrada en la Figura 1 puede discutirse en los siguientes términos. El espectro de absorción, el espectro de emisión y la intensidad de fluorescencia (Fig.2) no sufren cambios importantes en presencia de SPSS con respecto a la solución acuosa. Esto indica que no hay interacción específica entre LNA y el polielectrolito, y que el proceso de emisión de fluorescencia ocurriría principalmente en el seno de la solución. Por consiguiente, la disminución de la eficiencia de inhibición de fluorescencia de LNA en presencia del polielectrolito aniónico por un inhibidor catiónico PQ^{++} , a bajas concentraciones, (Fig. 1), se debería a una disminución de la concentración de PQ^{++} en el seno de la solución. Por otra parte, al aumentar la concentración de PQ^{++} el polielectrolito se satura, la concentración de PQ^{++} en el seno de la solución comienza a ser importante y la eficiencia de inhibición tiende a tomar el valor observado en solución acuosa. Esto da cuenta del paralelismo observado en la Figura 1 entre las curvas de SPSS₅ y agua a grandes concentraciones de PQ^{++} .

En cuanto a la reducción de la concentración de PQ^{++} en el seno de la solución, pensamos que no se trata únicamente de una interacción electrostática entre PQ^{++} y SPSS, como puede observarse por el cambio del

espectro de absorción de PQ^{++} en presencia de $SPSS_6$ respecto a la solución acuosa (Fig. 4). Esto se confirmaría con los datos de absorbancia a 330 nm de PQ^{++} versus su concentración en las experiencias mostradas en la Fig. 5. Puede observarse que en presencia de $SPSS_6$ o $SPSS_5$ y $ClNa$ la absorbancia incrementa y tiende a un valor límite para altas concentraciones de PQ^{++} . No obstante, en presencia de $ClNa$ y $SPSS_5$ la curva cae en posición intermedia entre PQ^{++} en agua y PQ^{++} en presencia de $SPSS_6$. Esto indica que si bien una concentración alta de $ClNa$ puede disminuir la interacción electrostática por un desplazamiento de iones positivos en el dominio del polímero, no puede eliminar la interacción química entre PQ^{++} y $SPSS_6$ que da cuenta del aumento de absorbancia mostrado en la Figura 4.

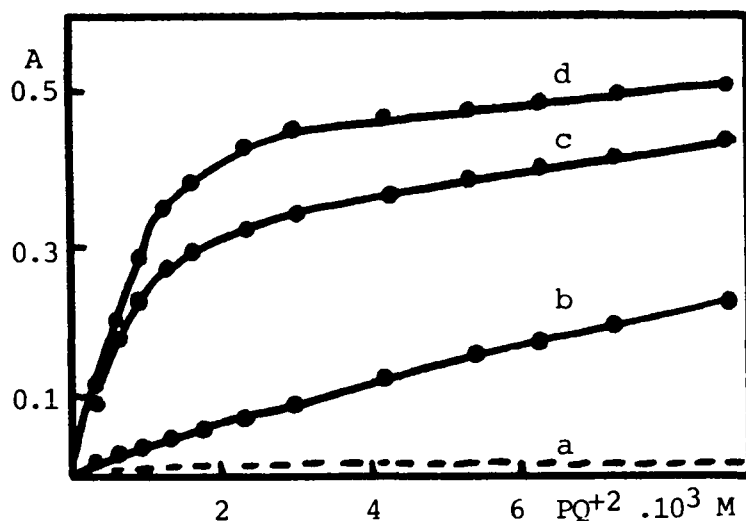


Figura 5.- Absorbancia de PQ^{++} vs. concentración en distintos medios

- a- en agua
- b- en $SPSS_5$ 0,01N y $ClNa$ 0,5M
- c- $SPSS_6$ 0,01N
- d- $SPSS_6$ 0,01N

En cuanto a las curvas para $SPSS_6$ y $SPSS_5$ dadas en la Figura 5, puede observarse que en el caso del polielectrolito de menor peso molecular, el valor límite de absorbancia se alcanza a concentraciones de PQ^{++} menores que para el caso de $SPSS_6$. Esto indicaría que en este caso es necesario una mayor concentración de PQ^{++} para saturar el polielectrolito y por consiguiente explicaría porque no se alcanza el paralelismo de las curvas dadas en la Figura 1 entre agua y en presencia de $SPSS_6$.

- 1.- Fendler, E.J. y Fendler, J.H., en "Advances in Physical Organic Chemistry", V. Gold, Ed. Academic Press. N.Y. (1970)
- 2.- Baumgartner, E.C. y Fernández Prini, R., en "Polyelectrolytes", Ed. K.C. Frisch, D. Klemperer and A.V. Patsis.
- 3.- Cosa, J.J., Gsponer, H. y Previtali, C.M., J. Photochem. 19, 271 (1982)

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")

BORCHI, E.B.

CORTI, H.R.

CROVETTO, R.

DE BIASI, M.M.

del PINO, D.J.M.

FERNANDEZ PRINI, R.J.

(Jefe División "Fisicoquímica de
Moderador y Refrigerante")

FIORINI, R.H.

FIZNER, M.

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.

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.

(Jefe División "Servicios a Centrales
Nucleares")

B.- Investigadores Visitantes

BLUM, L.	Departamento de Física, Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico.
FROHLICH, K.	Kraftwerk Union, República Federal Alemana.
WIELING, N.	Kraftwerk Union, República Federal Alemana.
POSADAS, D.	INIFTA.
NAKAMOTO, K.	University of Milwaukee, Wisconsin, USA.
TREMAINE, P.	Alberta Research Council, Canadá.
PIRO, O.	Universidad Nacional de la Plata.
FRANCK, E.U.	Universidad de Karlsruhe, República Federal Alemana.
BEN NAIM, A.	The Hebrew University, Jerusalem.
FERRAUDI, G.	Radiation Laboratory- Universidad de Notre Dame, Indiana, USA.

C.- Becarios

BRUYERE, V.I. (CIC)

CARRASCO MANTARI, J. (IPEN)

D.- Técnicos

BIANCHI, H.

FERREYRA, G.E.

FIGINI, R.

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.

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 1983-1984

- Crovetto, R. y Fernández Prini, R.
Aspectos Termodinámicos de la Solubilidad de Gases en Líquidos a Temperaturas Mayores que la de Ebullición Normal del Solvente.
An. Asoc. Quím. Arg., 71, 81 (1983).
- Fernández Prini, R., Pattin, C.R. de, Tanaka, K. y Bates, R.G.
Acidic Dissociation Constant of Weak Bases in D_2O from Measurement with Ion-Selective Electrodes.
J. Electroanal. Chem. 144, 415 (1983).
- Fernández Prini, R.
Termodinámica y Estructura de Soluciones de Electrolitos.
Conferencia invitada a las Sesiones Científicas "Dr. Abel Sanchez Díaz" sobre Electroquímica Básica y Aplicada", Monografías de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, N 2, 19 (1983).
- Urrutia, G.A.
Effect of Helium-3 Reconversion.
Ontario Hydro-File N-03850 (1983).
- Helzel García, L.J., Barbero, J.A. y Baumgartner, E.C.
A Simple Device for the Continuous Registering of Gas Flows.
J. Chem. Ed. 60, 144 (1983).
- Regazzoni, A.E., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A.
Interfacial Properties of Zirconium Dioxide and Magnetite in Water.
J. Coll. Interf. Sci. 91, 560 (1983).
- Urrutia, G.A., Passaggio, S.I., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A.
Model of the Deposition of Colloidal Crud Particles on the Fuel Elements of Nuclear Power Plants.
Nucl. Sci. Eng. 84, 120 (1983).
- Morando, P.J., Bruyere, V.I.E., Blesa, M.A. y Olabe, J.A.
Preparation and Spectral Properties of the Sodium Salts of Pentacyano (ligand) Ferrate (II) Complexes.
Trans. Metal Chem. 8, 99 (1983).
- Morando, P.J., Bruyere, V.I.E., Blesa, M.A. y Esteban, A.
Thermal Breakage of Fe-L Bonds in $Na_3 Fe(CN)_5 L \cdot xH_2O$. Correlation with Solution Kinetics.
Thermochim. Acta, 62, 249 (1983).
- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G.
Heterogeneous Electron Transfer as a Pathway in the Dissolution of Magnetite in Oxalic Acid Solutions.
Inorg. Chem. 22, 2224 (1983).

- Maroto, A.J.G., Urrutia, G.A., Fernández Prini, R. y Blesa, M.A.
Activity Build-up of ⁶⁰Co in Pressure Vessel Type Reactors Proceeding
of the Specialist Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel
Element Cladding Behaviour in Water Cooled Type Reactors, IAEA-
IWGFPT/17-URSS pag.191 (1983).
- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Baumgartner, E.C.
Physical and Chemical Removal of Radioactive Oxide Layers Proceeding
of the Specialists Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel
Element Cladding Behaviour in Water Cooled Type Reactors, IAEA-
IWGFPT/17-URSS pag. 150 (1983).
- Regazzoni, A.E. y Matijevic, E.
Formation of Uniform Colloidal Nickel Ferrite Particles as Model
Corrosion Products.
Colloids and Surfaces 6, 189 (1983).
- Barbero, J.A., Hepler, L.G., McCurdy, K.G. y Tremaine, P.R.
Thermodynamics of Aqueous Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide: Heat
Capacities, Volumes and the Temperature Dependence of Ionization.
Can. J. Chem. 61, 2509 (1983).
- Fernández Prini, R., Pattin, C.R. de y Schulman, P.
The Hydrothermal Decomposition of Ion Exchange Resins.
Power Industry Research, 2, 101 (1983).
- Alvarez, J.L., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.
The Intermolecular Energy of Interaction of Water with Nonpolar
Gases.
Z. Physik. Chem. (N.F.), 136, 135 (1983).
- Blesa, M.A., Figliolia, N.M., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G. y
Passaggio, S.I.
Propiedades Superficiales de Partículas de Crud Sintético.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp.1983) pag. 99.
- Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Japas, M.L.
Distribución de Gases en H₂O y en D₂O en Equilibrio Líquido-Vapor a
Distintas Temperaturas.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp. 1983) p. 445.
- Baumgartner, E.C. y Blesa, M.A.
Descontaminación Química de Reactores Nucleares. II Estudio de Diso-
lución de Disolución de Oxidos y Descontaminación en Circuitos
Experimentales.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp. 1983) p. 452.
- Grimaux, J.M. y Liberman, S.J.
Influencia de la Temperatura en la Retención de Magnetita en Lechos
Granulares de Grafito.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp. 1983) p. 480.
- Jiménez Rebagliati, R. y Liberman, S.J.
Filtración Magnética en Suspensiones Acuosa de Magnetita.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp. 1983) p. 485.

- Maroto, A.J.G., Fernández Prini, R., Blesa, M.A. y Urrutia, G.A.
General Empirical Model for ⁶⁰Co Generation in PWR's with Continuous Refuelling.
Nucl. Techn. 64, 107 (1984).
- Liberman, S.J. y Kelland, D.R.
Magnetic Filtration of Aqueous Suspensions of Submicron Reactor Corrosion Products.
IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1195 (1984).
- Blesa, M.A., Regazzoni, A.E. y Maroto, A.J.G.
Boric Acid Adsorption on Magnetite and Zirconium Dioxide.
J. Colloid Interf. Sci. 99, 32 (1984).
- Blesa, M.A., Figliolia, N.M., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E.
Influence of Temperature on the Interface Magnetite-Aqueous Electrolyte Solution.
J. Colloid Interf. Sci. 101, 410 (1984).
- Barbero, J.A.
Estudio de las Propiedades Termodinámicas y Estructura de Defectos del Sistema Binario Fe_{1-y}O (wustita) en el Rango 0.0467 y 0.1103 Entre 600 °C y 1050 °C, utilizando Celdas Galvánicas de Electrolitos Sólidos.
Tesis Doctoral, Instituto de Física Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 1984.
- Fernández Prini, R. y Schulman, P.
Degradación Térmica de Resinas de Intercambio Iónico de Uso en Sistemas de Limpieza.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp. 1984) p. 155.
- Blesa, M.A., Piacquadio, N.H., Urrutia, G.A., Klekl, A.A. y Scopetta, D.A..
Modelo de Transporte de Amoniaco e Hidracina en Circuitos Secundarios de Centrales Nucleares.
Actas de la X Reunión de la AATN (imp. 1984) p. 367.
- Fernández Prini, R. y Schulman, P.
The Effect of Temperature on the Stability of Ion-Exchange Resins in Aqueous Medium.
J. Appl. Polymer Sci. 29, 484 (1984).
- Corti, H.R. y Fernández Prini, R.
Thermodynamics of Solution of Gypsum and Anhydrite over a Wide Temperature Range.
Canad. J. Chem. 62, 484 (1984).
- Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Japas, M.L.
The Solubility of Ethane in Water up to 473 K.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 484 (1984).

- Fernández Prini, R. y Justice, J.C.
The Evaluation of the Solubility of Electrolytes from Conductivity Measurements.
Pure Appl. Chem. 56, 541 (1984).
- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E.
Adsorption of EDTA and Iron-EDTA Complexes on Magnetite and the Mechanism of Dissolution of Magnetite by EDTA.
J. Colloid Interf. Sci. 98, 295 (1984).
- Regazzoni, A.E. y Matijevic, E.
Interaction of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents VI Dissolution of Nickel Ferrite in EDTA Solutions.
Corrosion, 40, 257 (1984).
- Corti, H.R.
Estimación de Propiedades Termodinámicas de Soluciones Acuosas de Electrolitos a Altas Temperaturas. I Métodos Semiespíricos.
Anales de la Asoc. Quím. Arg. 72, 173 (1984).
- Corti, H.R.
Estimación de Propiedades Termodinámicas de Soluciones Acuosas de Electrolitos a Altas Temperaturas. II Modelo de Interacción Ión-Solvente
Anales de la Asoc. Quím. Arg. 72, 277 (1984).
- Regazzoni, A.E.
Formación de magnetita en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Magnetita/Solución.
Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Tucumán, 1984.
- Funai, I.A. y Blesa, M.A.
Kinetics and Mechanism of the Reaction of Iodine with Isonicotinohydrazide.
Canad. J. Chem. 62, 2923 (1984).
- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G..
Descontaminación Química: Perspectiva Actual.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág.41.
- Schulman, P., Baumgartner, E.C., Helzel García, L.J., Fernández Prini, R., A. Mitta y Maroto, A.J.G.
Ensayo para la Retención de ^{131}I por Carbón Activado.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág.50
- Alí, S.P., Brofman, M.N., Cosentino, R.E., Grimaux, J.M., Jiménez Rebagliati, R., Liberman, S.J. y Maroto, A.J.G.
Análisis de la Eficiencia de los Filtros TA de la CNA I Mediante un Circuito Experimental para Usos Múltiples.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág. 57.
- Iglesias, A., Gómez, d., Villegas, M. y Fernández Prini, R.
Control Electroquímico del Proceso de Descontaminación AP+CITROX.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág. 100.

- Olmedo, A.M., Villegas M., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.
Ensayos de Calificación de Descontaminación Química en Aceros
Inoxidables de la serie 300.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág. 111.
- Baumgartner, E., Mijalchik, M. y Romagnolo, J.
Aplicaciones de Polielectrolitos en Procesos de Descontaminación
Química. Su Influencia sobre la Formación, La Redeposición y la Di-
solución de Óxidos de Hierro.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág. 118.
- Alí, S.P., Jimenez Rebagliati y Liberman, S.J,
Influencia del Radio de Partícula en la Retención de Magnetita en
Filtros Magnéticos por Alto Gradiente de Campo.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág. 327.
- Olmedo, A.M. y Wieling, N.
Corrosión Bajo Tensión a 290°C de la Aleación 800 en Agua con Alto
Contenido de Cloruros.
Actas de la XI Reunión de la AATN, (imp. 1984) pág. 445.
- Rueda, E.H, Grassi, R.L. y Blesa, M.A.
Adsorption and Dissolution in the System Goethite/Aqueous EDTA.
J. Colloid Interface Sci. en prensa.
- Fernández Prini, R. y Crovetto, R.
A Critical Evaluation of the Solubility of Simple Inorganic Gases in
Water at High Temperature.
Amer. Institute Chem. Eng. AIChE Journal, en prensa.
- Fernández Prini, R., Crovetto, R. y Gentili, N.
Solubilidad de Gases no Polares en Etilenglicol.
An. Asoc. Quím. Arg. Número en homenaje al Prof. H. Schumacher, en
prensa.
- Alvarez, J., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.
The Solubility of Gases in Water Over a Wide Temperature Range.
Steam and Water, en prensa.
- Blesa, M.A., Figliolia, N.E., Maroto, A.J.G., Passaggio, S.I. y
Rigotti, G.E.
Hydrous Zirconium Dioxide. Interfacial Properties, the Formation of
Monodisperse Spherical Particles and its Crystallization at High
Temperature.
J. Materials Sci., en prensa.
- Tremaine, P.R., Sway, K. and Barbero, J.A.
The Apparent Molar Heat Capacity of Aqueous Hydrochloric Acid From 10
to 140°C.
J. Solution Chem. (en prensa).
- Alzabet, H.R. and Barbero, J.A.
A Simple Low-cost Programmer for a Temperature Controller.
J. Chem. Ed. (en prensa).

- Boechi, L.A. and Barbero, J.A.
Low-cost Dilatometer for High Temperature.
J. Chem Ed. (en prensa).
- Bruyere V.I.E. y Blesa, M.A.
Acidic and Reductive Dissolution of Magnetite in Aqueous Sulfuric Acid: Site Binding Model and Experimental Results.
J. Electroanal. Chem., en prensa.
- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Urrutia, G.A.
The Behaviour of Particulate Corrosion Products in the Primary System of Atucha I Nuclear Power Plant.
IAEA, en prensa.
- Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.
The Nature of Reactive Sites in the Dissolution of Metal Oxides by Acid Chelating Agents in Aqueous Solutions, en "Reactivity of Solids"
Editado por P. Barret y L.C. Dufour, Elsevier, Amsterdam, en prensa.
- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A. Larotonda, R.M. y Maroto, A.J.G.
Heterogeneous Oxidation of Hidrazine by Barium Chromate.
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, en prensa.

B.- Trabajos Presentados a Congresos

- XI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear,
Buenos Aires. noviembre 1983
- Preparación de Coloides Esféricos de Dióxido de Circonio.
- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Passaggio, S.I. y Rigotti, G.E.
- Ensayo para la Determinación de Retención de ^{131}I por Carbón Activado.
Schulman, P., Baumgartner, E.C., Helzel García, L.J., Fernández Prini, R., Mitta, A.A. y Maroto, A.J.G.
- Descontaminación Química: Perspectiva Actual.
Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.
- Análisis de la Eficiencia de los Filtros TA de la CNA I Mediante un Circuito Experimental para Usos Múltiples.
Alí, S.P., Brofman, N.N., Cosentino, R.E., Grimaux, J.M., Jimenez Rebagliati, R., Liberman, S.J. y Maroto, A.J.G.
- Ensayos de Calificación de Descontaminación Química en Aceros Inoxi-
dables de la Serie 300.
Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Baumgartner, E.C. y Mijalchik, M.
- Características Morfológicas, Estructurales y Químicas del Oxido Gene-
rado en el Precondicionamiento Térmico del Circuito de Transporte de
Calor de la Central Nuclear Embalse.
Maroto, A.J.G., Sainz, R., Blesa, M.A., Rascón, E. y Larotonda, R.
- Modelo de Eliminación de O_2 en el Secundario de Atucha I.
Di Paolo, N., Helzel García, L.J., Maroto, A.J.G., Piacquadio, N.H., Scopetta, D. y Urrutia, G.A.
- Análisis del Balance de Dióxido de Carbono en el Circuito Secundario
de la CNA I y CNA II.
Corti, H., Fernández Prini, R., Maroto, A.J.G., Morelli, E., Roumi-
giere, F. y Scopetta, D.
- Generación y Transporte de Productos de Corrosión en el Sistema
Secundario de la Central Nuclear Atucha I.
Brofman, M., Caridi, A., Cosentino, R., Di Paolo, N., Fernández
Prini, R., Jimenez Rebagliati, R., Liberman, S.J., Maroto, A.J.G.,
Mijalchik, M., Piacquadio, N.H., Scopetta, D., Urrutia, G., Villegas,
M. Zani, P. Cesario, R., Helzel García, J., Marinovich, H., Riesgo, J.
y Romagnolo, J.
- Control Electroquímico del Proceso de Descontaminación AP-CITROX.
Iglesias, A., Gómez, D., Villegas, M. y Fernández Prini, R.
- Eliminación Electroquímica de Oxidos Formados Hidrotérmicamente sobre
Aceros Inoxidables.
Iglesias, A., Fernández Prini, R. y Salvador, A.

- Influencia del Radio de Partículas en la Retención de Magnetita en Filtros Magnéticos y por Alto Gradiente de Campo.
Alí, S.P., Jimenez Rebagliati, R. y Liberman, S.J.
- Cinética de la Descomposición de Hidracina en el Generador de Vapor de la Central Nuclear Atucha I.
Piacquadio, Urrutia, G.A. y Blesa, M.A.
- Concentración de Impurezas y Aditivos en el Ciclo Vapor-Agua en Circuitos Secundarios de Centrales Nucleares.
Corti, H., Scopetta, D. y Fernández Prini, R.

XII Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear
Diciembre 1984.-

- "Recovery" de Sales en el Generador de Vapor de Atucha I.
Corti, H.R., Curti, R., Larotonda, R.M., Piacquadio, N.H., Scopetta, D., Riesgo, J.G. y Urrutia, G.A.
- Desarrollo de Empaquetaduras de Alta Presión para la Máquina de Recambio de Elementos Combustibles de la CNA I.
Cosentino, R. y Corti, H.R.
- Estudio de Compatibilidad Galvánica en Reactores Experimentales".
Iglesias, A., Raspini, I. y Geldstein, M.C.
- Limpieza Química de Generadores de Vapor: ¿Un desafío Próximo?.
Olmedo, A.M., Morando, P.J., Villegas, M., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Marinovich, H.
- Productos de Corrosión en Centrales Nucleares. Estudios Fundamentales y Consecuencias Prácticas.
Urrutia, G.A., Piacquadio, N.H., Scopetta, D.A., Regazzoni, A.E., Borghi, E.B., Larotonda, R.M., Funai, I.A., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Baumgartner, E.C., Bruyere, V.I. y Hidalgo, M. del V.
- El Comportamiento de los Productos de Corrosión Coloidales del Circuito Primario de la Central Nuclear Atucha I.
Klekl, A.A., Agatiello, O., Helzel garcía, L.J., Urrutia, G.A., Riesgo, J.G., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Regazzoni, A.E. y Villegas, M.
- Ensayos de Calificación de Procedimientos de Limpieza Química de Generadores de Vapor.
Olmedo, A.M., Villegas, M., Morando, P.J., Romagnolo, J.N., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A.
- Estudio de la Retención de Oxidos en los Filtros TA de la CNA I con un Circuito Experimental para Usos Múltiples.
Alí, S.P., Cosentino, R.E., Jimenez Rebagliati, R., Liberman, S.J. y Maroto, A.J.G.

- Transporte de Productos de Corrosión en el Sistema Secundario de la CNA I Durante Transientes Operacionales.
Alí, S.P., García Rodenas, L., Grimaux, M., Iglesias, A., Jimenez Rebagliati, R., Maroto, A.J.G., Piacquadio, N.H., Romagnolo, J.N., Scopetta, D.A., Urrutia, G.A. y Villegas, M.
- Radiólisis de Soluciones Acuosas de Nitrato de Gadolinio.
García Rodenas, L., Fernández Prini, R. y Liberman, S.J.
- Equilibrio de Intercambio Borato-Hidroxilo en Resinas de Grado Nuclear Blanco, E.K. de y Fernández Prini, R.
- Descontaminación y Decapado de Pistones de Impulsión de Bombas TA.
Iglesias, A., Fernández Prini, R. y Garay Nebia, E.
- Fallas de Folios QD de Válvulas de Seguridad.
Iglesias, A., Fernández Prini, R. y Cosentino, R.
- Sistema Experimental para Determinar la Distribución entre Vapor y Agua de Aditivos y Contaminantes.
Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Rozenwasser, E.
- Circuito de Recirculación para el Desarrollo de Procesos de Descontaminación y Limieza Química.
Scopetta, D.A., Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Fiszner, M. y Riesgo, J.G.

Tercer Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata octubre 1983.

- El mecanismo de Disolución de Magnetita por Soluciones Acuosas de Sales de Hierro (II) en Presencia de Acido Nitrilotriacético.
Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Hidalgo, M. del V. y Maroto, A.J.G.
- Adsorción y Disolución en el Sistema Magnetita-EDTA Sales Ferrosas y Férricas.
Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E.
- Cinética de la Disolución de Ferritas de Cobalto con Acido Tioglicólico.
Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Morando, P.J.
- Dependencia del pH en la Disolución de Magnetita con Soluciones Acuosas de Acido Oxálico.
Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G.
- Propiedades Termodinámicas de Soluciones Acuosas de CaSO_4 en el Intervalo 273 a 500 K.
Corti, H.R. y Fernández Prini, R.
- Solubilidad de Nitrógeno en Agua entre 300 y 630 K.
Alvarez, J.L., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.

- Comparación de Propiedades Termodinámicas de Soluciones Acuosas de Metano y Etano.
Japas, M.L., Laría, D.H., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.
- Método de Corriente Continua para la Determinación Precisa de Conductividad Electrolítica a Alta Temperatura.
Corti, H.R., Rozenwasser, E. y Fernández Prini, R.
- Método Experimental para la Determinación Precisa de Solubilidades de Gases Líquidos a Presión Atmosférica : Soluciones de Gases en Etilenglicol.
Gentili, N.S., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.
- Aplicación de Teorías de Perturbaciones sobre Fluídos de Esferas Rígidas para la Predicción del Comportamiento de No-Electrolitos en Agua.
Laría, D.H., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.
- Influencia de Polielectrolitos sobre la Reacción de Disolución de Magnetita con Acido Tioglicólico.
Baumgartner, E.C. y Romagnolo, J.N.
- Inhibición de la Fluorescencia de Naftilaminas por Paraquat en Sistemas Organizados.
Baumgartner, E.C., Cosa, J.J., Hamity, H.E. y Previtali, C.M.
- Efecto de Polielectrolitos sobre la Precipitación de Oxidos de Hierro.
Baumgartner, E.C. y Mijalchik, M.
- Modelo de la Adsorción Química de Aniones de Acidos Débiles por Oxidos Metálicos.
Blesa, M.A., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E.
- Cinética de las Transformaciones de Fase de la Akaganeíta en Suspensiones Acuosas con Hidracina a altas Temperaturas.
Blesa, M.A., Mijalchik, M., Rigotti, G.E. y Villegas, M.
- Preparación de Coloides Esféricos de Oxido de Circonio Hidratado y sus Transformaciones de Fase a Altas Temperaturas.
Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Passaggio, S.I., Figliolia N.M. y Rigotti, G.E.
- Mecanismo de la Disolución de Magnetita en Soluciones Acuosas de Acido Sulfúrico entre 70 y 90°C.
Blesa, M.A. y Bruyere, V.I.E.
- La Autoxidación de la Hidracina en Soluciones Acuosas en Presencia de Pentaciano Ferrato (II).
Blesa, M.A., Funai, I.A. y Olabe, J.A.
- Cambios en las Tendencias de Reactividad de Sistemas $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ en Presencia de Policationes.
Blesa, M.A., Borghi, E.B., Fernández Prini, R. y Olabe, J.A.

- Comparación de la Ruptura Térmica de Enlaces Fe-L en Solución y en Fase Sólida.
Blesa, M.A., Bruyere, V.I., Morando, P.J. y Esteban, A.
- Adsorción de EDTA Sobre Goetita.
Rueda, E.H., Blesa, M.A. y Grassi, R.L.
- Capacidades Caloríficas Molales Aparentes de Gases Ácidos Cerca de 25 °C: Dependencia de la Ionización con la Temperatura.
Barbero, J.A., McCurdy, K. y Tremaine, P.R.

XII Jornadas sobre Investigación en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada. San Miguel de Tucumán, marzo, 1983.

- Descontaminación de Superficies Metálicas Radiactivas: Estudios Fundamentales de Mecanismos de Disolución de Óxidos Metálicos.
Baumgartner, E., Borghi, E.B., Bruyere, V.I.E., Fiorini, R.M., Hidalgo, M. del V., Marinovich, H., Morando, P.J., Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Villegas, M., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.
- Transformaciones Hidrotérmicas de Óxidos y Oxohidróxidos de Hierro.
Blanco, E.K. de., Liberman, S.J., Mijalchik, M., Blesa, M.A., Olmedo, A.M., Rigotti, G.E., Villegas, M. y Maroto, A.J.G.

Reunión Nacional de Física, San Miguel de Tucumán, 1983

- Transformaciones de Fase en Hidratos Cristalinos por Pérdida de Agua.
Blesa, M.A., Bianchet, M., Helzel García, L.J., Macchi, E.M. y Rigotti, G.E.

VIII Jornada Metalúrgica y II Jornada Latinoamericana, Buenos Aires, mayo, 1984.

- Análisis del Control Químico de un Sistema Agua-Vapor por Adición de Hidracina.
Piacquadío, N.H. y Urrutia, G.A.
- Características de Óxidos Crecidos Hidrotérmicamente en Superficies de Hierro y Aceros Inoxidable.
Olmedo, A.M., Villegas, M., Blesa, M.A., Fernández Prini, R. y Maroto, A.J.G.
- Importancia de las Inclusiones no Metálicas Durante la Descontaminación Química de Aceros Austeníticos.
Villegas, M., Olmedo, A.M. y Rodríguez, E.
- La Influencia del Contenido de Zinc Metálico en la Protección Anticorrosiva de una Pintura de Zinc.
Gómez, A.N. y Gómez, D.G.

XII Jornadas del CACIER, Lima, Perú (1984)

- Control Químico y Criterios de Diseño de Circuitos que Emplean el Ciclo Vapor-Agua.

Fernández Prini, R., Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., Piacquadío, N.H., Scopetta, D.A. y Urrutia, G.A.

10th International Symposium on the Reactivity of Solids, Dijon, Francia agosto, (1984).

- The Nature of Reactive Sites in the Dissolution of Metal Oxides by Acid Chelating Agents in Aqueous Solutions.

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

Specialists Meeting on the Influence of Water Chemistry on Fuel Elements Cladding Behaviour in Water Cooled Type Reactors, Leningrado, URSS, junio (1983).

- Activity Build-Up of ⁶⁰Co in Pressure Vessel Type Reactors.
Maroto, A.J.G., Urrutia, G.A., Fernández Prini, R. y Blesa, M.A.

- Physical and Chemical Removal of Radiactive Oxide Layers.

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

Specialists Meeting on the Influence of Water Chemistry on Fuel Elements Cladding Behaviour in Water Cooled Type Reactors, Hungría junio, (1984).

- The Behaviour of Particulate Corrosion Products in the Primary System of Atucha I Nuclear Power Plant.

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

II Reunión Argentina de Termodinámica Química, San Carlos de Bariloche, julio, (1984).

- Termodinámica de Sistemas Gas-Líquido.

Crovetto, R. y Fernández Prini, R.

- Termodinámica y Modelos en la Adsorción de Aniones Sobre Oxidos Metálicos.

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

Conference on Chemical Thermodynamics, Hamilton, Canadá agosto (1984).

- Thermodynamics of Dissolution of Methane and Ethane in Water up to 473 K.

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

- Shape of Solvent Molecules and Dissolution of Spherical Solutes.

Fernández Prini, R. y Japas, M.L.

X International Conference on the Properties of Steam, Moscú URSS
septiembre (1984).

- The Solubility of Gases in Water over a wide Temperature Range.
Alvarez, J.L., Crovetto, R. y Fernández Prini, R.

INTERMAG Conference, Hamburgo, República Federal Alemana, abril 1984

- Filtration of Aqueous Suspensions of Submicron Reactor Corrosion Products.
Liberman, S.J. y Kelland, D.R.

First International Symposium on Solubility Phenomena. London, Canadá,
agosto (1984).

- Thermodynamics of Dissolution of Nonpolar Gases in Ethylene Glycol.
N.S. Gentili, R. Crovetto y R. Fernández Prini.

C.- Publicaciones Internas

- Determinación de Oxígeno Disuelto en Fluidos Primarios y Secundarios de Centrales Nucleares: Método Espectrofotométrico Usando Azul de Metileno.
H.R. Corti, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
IN-QR-C19
- Comportamiento Químico de Solventes Para Limpieza de Generadores de Vapor: Mezclas de Acido Ascórbico/Hidracina/Acido Oxálico.
I.A. Funai y M.A. Blesa.
IN-QR-C20
- Estudio Técnico de Muestras de Ferritas de Bario (BaO , $6\text{Fe}_2\text{O}_3$) y de Imanes Cerámicos.
M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni, A.M. Olmedo y M. Villegas.
IN-QR-C21.
- Circuito de Recirculación DQR: Descripción Técnica.
D. Scopetta y M. Fiszner.
IN-QR-C22.
- Análisis de Carbón Activado
P. Schulman
IN-QR-E-1-83
- Determinación de D_2 en el Moderador y Refrigerante de la C.N.A. I.
L. García Rodenas, J.M. Grimaux y S.J. Liberman.
IN-QR-AI-3-83
- Hidracina: Revisión de sus Propiedades de Interés para el Control Químico de Circuitos Secundarios de Centrales de Potencia.
N. Piacquadío.
IN-QR-AI-4-83.

- Análisis de la Eficiencia de los Filtros TA y TC de la CNA I mediante un Circuito Experimental para Usos Múltiples.
S.P. Alí, M. Brofman, R. Cosentino, J. Grimaux, R. Jimenez Rebagliati y S.J. Liberman.
IN-QR-AI-3-84.

- Corrosión Galvánica de Láminas de Plata con Contacto con Acero Inoxidable.
A. Iglesias.
IN-QR-1-84

- Corrosión Galvánica de Láminas de Plata en Contacto con Acero Inoxidable (complementario Informe AI-1-84)
R. Fernández Prini y A. Iglesias.
IN-QR-AI-11-84.

- Control Químico y de Corrosión en el Reactor RA-6
G.A. Urrutia.
IN-QR-CB-1-84

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

A.- Dirección de Centrales Nucleares

Central Nuclear Atucha I

- Comportamiento del Oxígeno y la Hidracina en el Tanque de Alimentación del Circuito Secundario.
- Desarrollo de Proceso de Limpieza del Evaporador del Sistema TR de Tratamiento de Residuos Líquidos y Participación en la Realización de Dicho Proceso.
- Estudios de Factibilidad de Descontaminación y Desarrollo de los Procesos.
- Mediciones Periódicas de la Concentración Absoluta de Crud en el Circuito Primario.
- Evaluación del Comportamiento del Circuito Primario Respecto a Ingreso de Aire.
- Determinación del Caudal de Venteo del Tanque de Alimentación.
- Desarrollo de Dosímetros Químicos Mixtos para Neutrones y Radiación Gamma.
- Medición de Deuterio Disuelto en el Sistema Primario.
- Estudio de los Filtros TA y TC.
- Estudio Electroquímico de Corrosión Galvánica en Folios de Plata del Presurizador.
- Evaluación Comportamiento Electroquímico de Folios de Plata Recubiertos de Oro para el Presurizador.
- Desarrollo y Control de Fabricación de Sellos de la Máquina de Carga.
- Desarrollo del Proceso de Descontaminación Electroquímica para el Impulsor de la Bomba QF.
- Desarrollo y fabricación de empaquetaduras de alta presión para la máquina de recambio de elementos combustibles.
- Caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y químicas de productos de corrosión del circuito primario.
- Modelo para evaluar las entradas de aire en el circuito primario.

- Desarrollo de un método electroquímico de descontaminación.
- Descontaminación electroquímica de los pistones de las bombas TA.
- Estudios de ingeniería para la descontaminación del intercambiador del moderador.
- Estudio de la eficiencia y capacidad de los filtros cartucho TA y TC.
- Transporte de productos de corrosión en el sistema secundario.
- Comportamiento del fosfato y el sodio en los generadores de vapor durante las paradas.
- Interpretación de los equilibrios amoníaco-hidracina en el sistema secundario.

Proyecto Central Nuclear Atucha II

- Criterios de Diseño para Optimizar el Comportamiento Químico del Circuito Secundario.
- Predicción del Comportamiento del Dióxido de Carbono en el Ciclo Agua-Vapor.
- Predicción de las Características de Concentración de Impurezas en el Ciclo Agua-Vapor.
- Estudio de la retención de ^{14}C . (sistema KPM).

Proyecto C.N. Atucha II/ENACE

- Asesoramiento Sobre Criterios de Diseño de los Sistemas de Descontaminación.

Central Nuclear Embalse

- Participación en las tareas de recepción y verificación de garantía de equipos.
- Participación del Procedimiento de Pre-Acondicionamiento Térmico del Circuito de Transporte de Calor y Evaluación de los Resultados.
- Verificación Técnica de la Puesta en Marcha de los Sistemas de Efluentes Activos Líquidos, de Recuperación de Vapor de Agua Pesada y de Purificación del Moderador.
- Cálculo del Costo de Enriquecimiento de Agua Pesada.
- Estudio de la Factibilidad de la Determinación de ^{10}B en el Moderador.
- Programa de Cálculo de Inventario de Agua Pesada.

- Evaluación de Aislaciones: Chequeos.
- Asesoramiento sobre uso de detergentes y sus efectos sobre la planta de tratamiento de efluentes.
- Efecto del nitrato de gadolinio en la radiólisis del moderador.

Proyecto Circuito Experimental de Alta Presión

- Control del Condicionamiento en Caliente del CEAP y Calidad de Aguas de Proceso.

RA-3:

- Asesoramiento en diversos aspectos de la posible limpieza durante una próxima parada.

IPEN:

- Entrenamiento de un Ingeniero.

SIGMA-FI:

- (R.Freire 4876 Bs.As). Identificación del origen de dificultades en el proceso de fabricación de imanes cerámicos, y solución de las mismas.

JEFE:

- (Azopardo 4536-San Martín-Pcia. Bs.As.). Asesoramiento sobre factibilidad de fabricación de ferritas de audio en el país.

SEMINARIOS DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

- Prof. Dr. L. Blum. "La estructura del agua"
- Dr. K. Nakamoto. "Raman Resonance"
- Prof. P. Tremaine. "Metal Oxide/Water Systems to 300°C:
Solubility and Hydrolysis"

"Thermodynamic Data for Hydrothermal Systems
by Solution Calorimetry"

"Hydrothermal Chemistry Applied to in-situ
Bitumen Recovery from Alberta Oil Sands"

"Aqueous Solutions Above 100°C: The Physical
Chemistry of Water at High Temperatures".
- Dr. O. Piro. "Algunas Aplicaciones de la Espectroscopía
EXAFS"
- FRANCK, E.U. "The Unusual Solvent Character of Dense
Supercritical Water"
- FERRAUDI, G. "Reacciones Redox de Complejos Macrocíclicos"

CURSOS Y CONFERENCIAS DICTADAS POR EL DEPARTAMENTO "QUÍMICA DE REACTORES"

- Tratamiento Químico y Criterios de Diseño en Circuitos Agua-Vapor. III Jornadas de Generación, Instituto Argentino de Capacitación Rama Eléctrica, Buenos Aires, 1983
- Present Status of The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Part I, Thermodynamic Properties; Part II, Transport Properties. The Institute of Physical and Chemical Research (Rikagaku Kenkyushu) Tokio, Japón, 1983.
- Compatibilidad de Materiales. Curso de Post-Grado en Protección Radiológica y Seguridad Nuclear. CNEA-MSPyMA-UBA. Octubre 1983-Octubre 1984.
- "Curso de Química de Reactores" en el Curso de Postgrado de Ingeniería Nuclear, Facultad de Ingeniería-Universidad de Buenos Aires-Julio 1983-Julio 1984.
- Fisicoquímica del Medio Acuoso. Departamento Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA. 1984.
- Química de Reactores. Centros de Estudios Superiores Nucleares, Lima, Perú, 1984.
- Investigación y Desarrollo en Energía Nuclear. Centro de Ingenieros del Perú, Lima, Perú, 1984.
- Fenómenos Fisicoquímicos en los Circuitos Primarios en Centrales Nucleares. Universidad Mayor de San Marcos, Lima, Perú, 1984.
- Modelos de Deposición de Productos de Corrosión sobre Elementos Combustibles Nucleares. Inifta, La Plata, 1984.
- Investigación Orientada en el Departamento de Química de Reactores de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), 1984.

PROYECTOS MECANICOS DESARROLLADOS Y EJECUTADOS EN EL TALLER DE PRECISION DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES.

Desarrollo y Ejecución: E. Posada y G. Ferreyra.

- Construcción en acrílico de una celda termostatizable para medición de cloruros en bajas concentraciones en forma continua.
- Diseño y construcción de celda de alta temperatura y presión para medición de volúmenes molares.
- Desarrollo y construcción de un nuevo sistema de refrigeración para celdas de estudio de solubilidad de gases.
- Diseño y construcción de válvula de alta presión (500kg/cm^2) y temperatura (300°C), para la cual se ha desarrollado e instalado un sistema de refrigeración para proteger el mazo de la misma.
- Construcción de conectores de capilar de $1/8''$ y diámetro interno de $0,5\text{ mm}$ con salidas para válvula AMINCO soldada con aleación de plata.
- Construcción de un sistema de calefacción para instalar en celdas de solubilidad de gases.
- Construcción de celda en acero inoxidable con salidas de $1/4''$ y terminación en el fondo en forma de cono de 60° para filtraciones del sistema secundario de CNA I.

Diseño y construcción de celda de conductividad en acero inoxidable.

- Diseño y montaje de cierres para termocuplas especialmente utilizadas en celdas de alta presión y temperatura, con soldadura de plata.
- Desarrollo y construcción en aluminio de un sistema adiabático para calibración de distintos tipos de termocuplas.

- Regulador de presión con membrana para sistema de circulación de agua a presión.
- Diseño y construcción de un alojamiento para un sistema de medición y control de temperatura, que utiliza una resistencia de platino como elemento sensor para una celda de solubilidad de gases.
- Diseño y construcción de un filtro de alta presión para muestrear en distintos puntos del sistema secundario de la CNA I.
- Montaje del sistema de presión utilizado en los estudios de eficiencia de filtros de carbón activado.
- Diseño y construcción de un dispositivo construido en teflon para el control de caudal de gases en el sistema de estudios de eficiencia de filtros con lecho de carbón activado.
- Desarrollo y construcción de un sistema de filtración y purificación de agua para la alimentación de una máquina granizadora.

